

ROGERIO VALASKI

**INVESTIGAÇÃO DO POTENCIAL DO POLI(3-METILTIOFENO)
PARA USO EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS
E FOTODETETORES**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientador:

Prof. Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen

CURITIBA

2000

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**ATA DE EXAME DE DEFESA DE TESE DE MESTRADO
ROGÉRIO VALASKI**

**TÍTULO DA TESE: "INVESTIGAÇÃO DO POTENCIAL DO POLI (3-METILTIOFENO
PARA USO EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS E FOTODETETORES"**

Em sessão pública, iniciada às nove horas, nesta data, após um Seminário sobre o assunto de sua dissertação sob o título acima, e posterior arguição por esta banca examinadora, esta decidiu atribuir ao candidato conceito global A.

Curitiba, 28 de fevereiro de 2000.

Banca Examinadora:


Prof. IVO ALEXANDRE HÜMMELGEN
(Orientador/Presidente)


Profa. LILIANA MICARONI


Prof. ANDRÉ AVELINO PASA

RESUMO

Nesta dissertação é investigado o potencial de dispositivos feitos com poli(3-metiltiofeno), PMET, para uso em células solares. Os dispositivos são feitos em estrutura sanduíche TO/PMET/Metal, onde TO é um filme fino de óxido de estanho. O TO é o contato transparente e os metais usados são alumínio e níquel. Inicialmente é feita a caracterização elétrica do PMET sobre TO. Em dispositivos TO/PMET/Al, a corrente é limitada por injeção termiônica e em dispositivos TO/PMET/Ni, a corrente é limitada por acúmulo de carga espacial. Os dispositivos TO/PMET/Ni exibem voltagens de circuito aberto de 0,056 V. Dispositivos TO/PPV/Metal, sendo usados alumínio e paládio, são analisados para fins de comparação. Dispositivos TO/PPV/Pd exibem fotocorrentes na ordem de nA, sem voltagem externa aplicada. Neste trabalho, são mostrados também alguns procedimentos que melhoram a qualidade dos filmes de TO, bem como, deixam sua produção mais rápida.

ABSTRACT

In this dissertation the potential of devices made with poly(3-methylthiophene), PMET, for use in solar cells, is investigated. The devices are made in TO/PMET/Metal sandwich structure, where TO is a tin oxide thin film. TO is the transparent contact and the metals used are aluminum and nickel. Initially, the electrical characterization of PMET onto TO is made. In devices TO/PMET/Al the current is limited by thermionic injection and in devices TO/PMET/Ni the current is limited by space-charge. The devices TO/PMET/Ni exhibit an open circuit voltage of 0.056 V. Devices TO/PPV/Metal, (metal: alumen and paladium) are analysed for comparation. The TO/PPV/Pd devices exhibit fotocurrent in the order of nA without external applied voltage. In this work some procediments that improve the quality of the films of TO, as well as, allow his faster production, are showed

AGRADECIMENTOS

Um dos fatores preponderantes para a feitura deste trabalho foi o companheirismo reinante em nosso grupo de trabalho.

Agradeço primeiramente ao professor Ivo Hümmelgen pela orientação e acima de tudo pela paciência com que dirimiu as dúvidas surgidas durante o transcurso desta dissertação.

Agradeço aos colegas:

Adriano Benvenho, pelo oportuno auxílio no que tange o conhecimento e a prática dos procedimentos fundamentais em laboratório;

Rogério Toniolo pelo auxílio dado no início dos trabalhos com TO;

Rudolf Lessmann pelo auxílio na parte de informática durante todo o transcurso deste trabalho;

Dr. Ma Donge pelo otimismo e bom humor contagiante e pelo auxílio prestado em várias fases do trabalho.

Agradeço ao professore Edilson Silveira, sem o qual as medidas de fotodeteção não seriam realizadas.

Agradeço à professora Liliana Micaroni, não somente pelo preparo dos filmes de PMET mas, principalmente pelo ânimo e o incentivo que me transmitiu nas fases mais difíceis da montagem desta tese.

Agradeço por fim, a meus pais e minha irmã pelo incentivo e pela ajuda em todos os momentos.

INDICE

1. Introdução.....	1
1.1 Polímeros Conjugados.....	1
1.1.1 Politiofeno.....	2
1.2 Fotocondutividade em Polímeros.....	3
1.2.1 Eletrodos.....	3
1.2.2 Rendimento.....	4
1.3 Células Solares.....	5
1.4 Histórico.....	7
1.5 Estrutura do Trabalho.....	9
2. Polímeros Conjugados.....	11
2.1 - Características dos Polímeros Conjugados.....	11
2.2 – Injeção e Transporte de Carga nos Dispositivos.....	17
2.2.1 – Injeção por Tunelamento.....	17
2.2.2 – Injeção Termiônica.....	20
2.2.3 – Corrente Limitada por Carga Espacial.....	21
2.3 – Fotocondutividade.....	23
3. Procedimentos Experimentais.....	24
3.1– Preparação da Amostra.....	24
3.1.1 – Preparação do Filme de PPV.....	26
3.1.2 – Preparação dos Filmes de Poli(3-metiltiofeno)(PMET).....	27
3.1.3– Deposição dos Contatos Metálicos.....	28
3.2 – Medidas Elétricas.....	29
3.3 – Medidas de Espessura e Rugosidade.....	31
3.4– Medidas de Resistência dos Filmes de Óxido de Estanho.....	31
3.5– Medidas de Transmitância e Absorbância.....	33
3.6 – Medidas de Fotocorrente.....	33
4 – Resultados.....	37
4.1– Características do TO e Alterações em sua Produção.....	37
4.1.1 – Espessura.....	38

4.1.2 – Rugosidade dos filmes de TO.....	38
4.1.3 – Resistividade.....	39
4.1.4 – Transmitância.....	40
4.2 – Características dos Dispositivos Feitos com PPV.....	41
4.3 – Características dos Dispositivos Feitos com PMET.....	42
4.4. – Medidas de Fotocorrente.....	49
5 – Discussão.....	58
5.1 – Filmes de TO.....	58
5.2 – Esquema para Medidas de Fotocorrente.....	62
5.3 – Dispositivos Feitos com PPV.....	63
5.4 – Dispositivos Feitos com PMET.....	71
5.4.1 – Análise dos Resultados.....	74
5.4.2 – Fotosensibilidade dos Dispositivos Feitos com PMET.....	76
6 – Conclusão.....	80
Apêndice A.....	83
7 – Sugestões para Trabalhos Futuros.....	85
8 – Bibliografia.....	86

1 – INTRODUÇÃO

Neste capítulo são analisadas algumas características dos polímeros conjugados, suas vantagens em aplicações práticas, bem como problemas encontrados no desenvolvimento de dispositivos usando tais substâncias.

A presente dissertação objetiva desenvolver e investigar o comportamento de dispositivos, usando substâncias poliméricas, visando aplicações práticas. Portanto, a motivação do trabalho, o que foi feito até agora nesta área pelos vários grupos de pesquisa no mundo e a estrutura da dissertação também são apresentadas.

1.1 – Polímeros Conjugados

Polímeros conjugados são macromoléculas orgânicas que apresentam cadeia carbônica com duplas ligações conjugadas, ou seja, ligações duplas e simples alternadas, entre carbonos. Estes materiais constituídos de macromoléculas são particularmente interessantes pois combinam vantagens tanto do ponto de vista mecânico como do ponto de vista de processamento.

Filmes feitos com polímeros são flexíveis, resistentes a trações mecânicas e podem ser produzidos com grandes áreas e com baixo custo de produção.

Estas substâncias podem apresentar características eletrônicas e óticas próprias de metais e de semicondutores. As características eletrônicas e óticas dos polímeros podem ser controladas pela síntese dos mesmos. Para alterá-las basta alterar o processo de síntese, como por exemplo, incluindo novos radicais numa determinada cadeia polimérica. Estas alterações podem ser feitas com facilidade e sem aumentar consideravelmente o custo de produção.

Os processos físicos fundamentais em polímeros, como a condução e injeção de cargas, ainda são motivo de muita discussão e de muitos debates. O que não se discute mais é o potencial desta classe de materiais para aplicações práticas, como em diodos emissores de luz, LEDs, e em dispositivos fotovoltaicos.

A natureza quase unidimensional dos polímeros conjugados e a forte correlação entre elétron-buraco dão origem a uma nova classe de estados excitados, como sólitons e

pólarons, que serão analisados no capítulo 2. A absorção da luz em polímeros conjugados, geralmente cria pares elétron-buraco fortemente acoplados, chamados de éxcitons. Em substâncias inorgânicas a absorção da luz cria cargas livres, pois nestas substâncias a superposição das funções de onda dos átomos que compõem a rede cristalina é muito grande, de tal modo que os portadores de carga movem-se mais facilmente. Em polímeros o acoplamento elétron-fônon é bastante grande. Um portador de carga no interior de um polímero provoca distorções na cadeia polimérica, à medida que se move.

O grande impulso na pesquisa do uso de polímeros em dispositivos optoeletrônicos foi dado em 1990, quando D.D.C. Bradley *et al*^[1], descobriram o fenômeno de eletrominiscência no poli(p-fenileno vinileno), o PPV. A partir deste instante, inúmeros pesquisadores do mundo se dedicaram tanto ao melhoramento do processo de síntese dos polímeros como também à criação de novos polímeros e à investigação de suas características e potencial para aplicações práticas.

1.1.1 – Politiofeno

Dentre os polímeros mais investigados atualmente destacam-se os da família do politiofeno. O politiofeno e seus derivados são estáveis tanto em seu estado oxidado (dopado) como em seu estado reduzido. Ou seja, não apresentam alterações em suas características quando deixados em contato com o ar ou com umidade^[2].

A mais importante propriedade deste composto é a facilidade com que se pode substituir radicais em seu heterociclo, na posição 3^[2]. Mudando-se o radical nesta posição mudam-se também as características do polímero. Dependendo do tamanho do radical incorporado diminui-se a interação entre cadeias, produzindo um polímero com maior solubilidade. Porém, o aumento da solubilidade acarreta uma diminuição na mobilidade dos portadores no polímero. Por exemplo, o poli(3-hexiltiofeno) tem uma mobilidade muito menor do que o poli(3-metiltiofeno)^[2]. Porém, o poli(3-hexiltiofeno) é solúvel em compostos orgânicos como o clorofórmio^[3]. O politiofeno e seus derivados podem ser sintetizados química e eletroquicamente^[4].

1.2 – Fotocondutividade em Polímeros

A incidência de radiação sobre um polímero geralmente produz éxcitons, ou seja, pares elétron-buraco acoplados, e não cargas livres como acontece em substâncias inorgânicas. A fotocorrente é oriunda da dissociação dos éxcitons.

A dissociação de éxcitons raramente acontece no interior do polímero. O maior centro de dissociação de éxcitons é a interface entre o polímero e o eletrodo usado no dispositivo^[5]. Pode ainda ocorrer dissociação quando o éxciton interage com cargas armadilhadas dentro do polímero ou quando interage com impurezas infiltradas no polímero^[5]. A principal impureza incorporada aos polímeros é o oxigênio^[5].

O motivo principal para o uso de polímeros em dispositivos fotodetetores e fotovoltaicos é que se pode aumentar a área dos filmes poliméricos sem aumentar consideravelmente os custos de produção e sem a necessidade de produzir maiores alterações nos processos de produção destes filmes.

1.2.1 – Eletrodos

A estrutura mais usada na pesquisa de dispositivos fotodetetores e fotovoltaicos em polímeros é a chamada estrutura sanduíche: eletrodo transparente/polímero/metal. O primeiro eletrodo deve ser transparente para que a radiação possa atingir o polímero.

Os eletrodos exercem uma influência primordial no funcionamento de um dispositivo. Deve-se escolher eletrodos que sejam os mais estáveis possíveis diante da radiação, diante da voltagem aplicada e diante das condições ambientes nas quais os experimentos são realizados.

Um dos principais problemas apresentados pelos eletrodos comumente usados é a sua decomposição e infiltração de seus componentes no polímero. Por exemplo, filmes de óxido de estanho dopados com índio, ITO (Indium Tin Oxide), produzem infiltração de átomos de índio no polímero^{[6][7]}.

Eletrodos de cálcio produzem camadas de óxido de cálcio que dificultam a injeção e retirada de portadores de carga do dispositivo. Ou seja, tal contato não apresenta estabilidade diante das condições ambientes.

Além da escolha de um eletrodo transparente que seja o mais estável possível e de um eletrodo metálico que também apresente este comportamento, o bom funcionamento do dispositivo fotovoltaico ou fotodetector polimérico exige que a diferença entre as funções trabalho destes eletrodos seja a maior possível. O aumento da diferença entre as funções trabalho dos eletrodos aumentará o campo elétrico interno do dispositivo, facilitando a dissociação dos éxcitons bem como, o transporte de portadores de carga no interior do polímero.

1.2.2 – Rendimento

Por rendimento de um dispositivo fotovoltaico ou fotodetector entende-se a razão entre o número de fótons incidente e o número de portadores de carga gerados. Para dispositivos fotovoltaicos feitos com silício o rendimento fica em torno de 25%^[8]. Os mesmos dispositivos feitos com polímeros têm um rendimento em torno de 1%^{[9][10]}.

Quando se usa como camada ativa do dispositivo substâncias inorgânicas como o silício, têm-se uma rede cristalina ordenada e com uma grande superposição entre as funções de onda dos átomos. Isso facilita a produção de cargas livres, quando da incidência de radiação, e a condução das mesmas dentro do material, até serem coletadas pela interface e saírem para o circuito externo. Em filmes poliméricos a possibilidade de um fóton incidente criar portadores de carga livres é pequena. O que se forma são éxcitons. Estes éxcitons necessitam ser dissociados pela ação de um campo elétrico, ou pelo choque dos mesmos com impurezas e com as próprias interfaces. Este fenômeno é um dos fatores que influe no baixo rendimento dos dispositivos poliméricos.

Os filmes poliméricos não apresentam um alto grau de cristalinidade. As cadeias poliméricas se entrelaçam de tal forma que o movimento de portadores de carga se torna mais difícil, em relação ao movimento em uma rede cristalina ordenada. Portanto, polímeros são substâncias amorfas onde o máximo que se consegue são pequenos domínios com boa cristalinidade^[11]. Enfim, o caráter amorfo dos filmes poliméricos contribui para diminuir o rendimento dos dispositivos. Técnicas tem sido desenvolvidas no sentido de se melhorar a mobilidade de portadores. Uma destas técnicas consiste em tracionar-se o

polímero, melhorando-se a mobilidade de portadores na direção em que foi aplicada esta tração^[12].

Além disso, as forças intermoleculares são forças de Van der Waals, bastante fracas que dificultam a passagem de um portador de carga de uma cadeia polimérica para outra. O acoplamento entre as funções de onda entre cadeias diferentes é pequena^[13].

No caso de polímeros conjugados o comprimento de conjugação, a distância em que a alternância entre duplas e simples ligações é mantida, não é constante. Essa quebra no comprimento de conjugação cria pontos onde os portadores de carga podem ficar retidos, diminuindo a mobilidade dos portadores e conseqüentemente o rendimento dos dispositivos. Estes pontos são conhecidos como armadilhas, ou designados pela palavra inglesa “traps”^[14].

Uma outra fonte de armadilhas para portadores e que também diminuem o rendimento dos dispositivos, são defeitos provocados por tensões mecânicas sobre o filme polimérico, chamadas de defeitos estruturais. Defeitos estequiométricos também atuam como armadilhas. Estes defeitos são provenientes da falta de um elemento químico em um certo ponto do filme^[15].

Um fenômeno comum quando se usa dispositivos feitos com polímeros é a degradação do filme diante da voltagem aplicada. Um fotodetector é um dispositivo que funciona com uma voltagem aplicada, para aumentar o rendimento. Tem-se a necessidade portanto, de se trabalhar com polímeros que sejam o mais estáveis possíveis diante de voltagens externas aplicadas. Certos polímeros, como o PPV, suportam apenas tensões baixas e mesmo assim, por intervalos curtos de tempo.

Ao se fabricar um dispositivo fotovoltaico, dispositivo que não trabalha com tensão externa aplicada, o polímero não pode se degradar diante de intensidades maiores de radiação. Isso se deve ao fato de que a principal finalidade de um dispositivo fotovoltaico é servir como célula solar. Muitos polímeros, dentre eles o próprio PPV, não apresentam estabilidade diante de radiações mais intensas, tendo sua aplicabilidade comprometida.

1.3 – Células Solares

O atual estágio evolutivo do mundo moderno exige o aproveitamento de novas fontes de energia, que possam ser produzidas com menores custos e que sejam o menos poluentes possível.

As células solares, das fontes de energia desenvolvidas ou em desenvolvimento, apresentam grandes vantagens pois, não são poluentes e aproveitam a maior fonte de energia de que dispomos na face da Terra, que é a energia provinda do Sol.

A energia provinda do Sol é oriunda de reações de fusão nuclear. Em cada segundo cerca de $6 \cdot 10^{11}$ Kg de H_2 são convertidos em, aproximadamente, $4 \cdot 10^3$ Kg de He, sendo liberada uma energia de, aproximadamente, $4 \cdot 10^{20} J$ ^[16]. Esta energia está contida principalmente no intervalo entre o ultravioleta e o infravermelho^[16].

A intensidade da radiação solar é atenuada quando esta penetra a atmosfera terrestre. A atenuação ocorre por exemplo, pela camada de ozônio, responsável pela absorção dos raios ultra-violetas. O vapor de água contido na atmosfera absorve os raios infra-vermelho e temos ainda, outras impurezas no ar, como partículas de pó, que refletem e absorvem radiação^[16].

O intervalo visível do espectro de radiação solar vai de 400 nm a 700 nm e quando o Sol está a pino a irradiância média, neste intervalo, sobre a Terra é de $925 W/m^2$ ^[17]. Portanto, mesmo considerando-se a atenuação pela atmosfera a quantidade de energia que o Sol fornece é muito grande, sendo bastante racional pesquisas no sentido de melhor aproveitar esta energia.

O grande problema da tecnologia de células solares é o baixo rendimento das mesmas. A primeira providência tomada neste sentido foi aumentar a área ativa das células o que acarretou em um aumento significativo no custo de produção trazendo, além disso, complicações tecnológicas pois, os processos de produção tiveram que ser modificados^[8].

A vantagem propulsora na pesquisa do uso de filmes poliméricos em células solares reside no fato de que se pode fazer grandes áreas ativas com polímeros, com baixo custo de produção e sem alterar demasiadamente o processo de produção destes filmes.

Embora o rendimento dos dispositivos feitos com polímeros e usados em experiências de fotodeteção ser na ordem de 1%^{[9][10]} pode-se contornar esta situação

aumentando-se a área ativa do filme e aumentando-se a diferença entre as funções trabalho dos eletrodos, como será mostrado no decorrer deste trabalho.

1.4 – Histórico

Não se deve tomar como sinônimos substâncias orgânicas e substâncias poliméricas.

Os efeitos fotovoltaicos em substâncias orgânicas já eram estudados na década de 1970. Tais estudos em polímeros iniciaram-se na década de 1980.

Em termos de uso de compostos orgânicos em fotodetetores cita-se o trabalho de Amal K. Ghosh *et al*^[18], em 1974. Os dispositivos investigados também apresentaram estrutura sanduíche metal/composto orgânico/metal. O primeiro contato metálico foi de alumínio e depois magnésio. O segundo contato metálico foi prata. O composto orgânico foi o ftalocianino. A área dos contatos foi de 1 mm². A eficiência máxima dos dispositivos foi obtida $\lambda = 690$ nm, sendo de 0,0 1%.

Ainda 1974, C.W. Tang *et al*^[19], estudaram o comportamento de um dispositivo feito também com estrutura sanduíche, metal/clorofila-a/metal. Os metais usados foram alumínio, mercúrio e ouro. Para dispositivos Al/clorofila-a/Hg foi observada uma voltagem de circuito aberto de 200 mV. Para a estrutura Al/clorofila-a/Au uma voltagem de circuito de 500 mV. Neste trabalho, observou-se também a influência da intensidade da radiação na vida útil do dispositivo. Intensidades maiores que 10 mW/cm² danificavam o dispositivo. A eficiência dos mesmos não ultrapassou a marca de 0,01%.

Os trabalhos acima citados se referem a compostos orgânicos. Entrando na senda dos compostos poliméricos, cita-se o trabalho de S. Glenis *et al*^[20], em 1984, que fabricaram dispositivos fotovoltaicos, tendo o PMET como camada ativa. Os dispositivos tinham a estrutura Al/PMET/Au, sendo a radiação incidida sobre o alumínio. Foi constatado então, que o PMET reduzido comporta-se como um semicondutor do tipo p. A eficiência obtida foi de 4%, com radiação monocromática de 470 nm e com uma irradiância de 0.8 $\mu\text{W.cm}^{-2}$.

O potencial dos polímeros para uso em células solares foi ressaltado no trabalho de Gilles Horowitz^[21], em 1990. Neste artigo são colocados também modelos teóricos

baseados em semicondutores inorgânicos, que tentam explicar a geração e o transporte de cargas em polímeros.

D.D.C. Bradley *et al*^[22], em 1994, analisaram dispositivos ITO/PPV/Metal. Os metais usados foram alumínio, magnésio e cálcio. A iluminação se fez através do ITO, eletrodo transparente. A iluminação foi feita por laser de argônio a 460 nm, região de maior absorbância do PPV usado. A eficiência foi de aproximadamente 1%, sob uma irradiância de 0,1 mW/cm², para uma espessura do filme de PPV de 100 nm.

Em 1994, G. Yu *et al*^[23] estudaram a influência de voltagens aplicadas na eficiência de dispositivos fotodetetores poliméricos. Foi observado que mantendo-se o contato transparente polarizado positivamente a fotocorrente era maior. Em dispositivos TO/MEH-PPV:C₆₀/Ca, onde MEH-PPV é o poli[2 – metoxi – 5-2-(2-etil-hexiloxi)-1-4-fenileno vinileno e o C₆₀ é o fulereno, obteve-se voltagem de circuito aberto igual a 0,8 V, sob iluminação. Aplicando-se 10 V ao dispositivo, mantendo-se o ITO polarizado positivamente, sob uma irradiância de 2,8 mW/cm², num comprimento de onda de 500 nm, obteve-se fotocorrentes de 0,58 mA/cm², aumentando-se a eficiência do dispositivo para 50%.

Em 1995, G. Yu *et al*^[24], com uma voltagem aplicada de 10 V sobre um dispositivo ITO/MEH-PPV:CN-PPV/Ca, onde CN-PPV é o ciano PPV, iluminando-se o ITO que foi mantido polarizado positivamente, obteve-se uma eficiência de 80%, sob uma irradiância de 20 mW/cm², provinda de uma lâmpada de tungstênio centrada em 430 nm. A substância usada neste trabalho é proveniente da mistura de dois polímeros. A mistura de polímeros é conhecida por blenda.

Em 1999, Marco A. De Paoli *et al*^[25] estudou o comportamento fotoelétrico da célula ITO-PMET-TiO | PE | Pt – ITO, onde PE é um eletrólito polimérico. Uma voltagem de circuito aberto de 0,048 V foi observada, sob uma irradiância de 60 mW/cm², provinda de uma fonte policromática.

Recentemente foi publicado um trabalho de R.H. Friend *et al*^[26], onde se usou o dispositivo PEDOT:PPS/PPV/Al, onde PEDOT é o poli(3,4 – etileno dioxi tiofeno) e o PPS o poli(stirenosulfonado). A eficiência deste dispositivo foi de 4%.

Pelo que foi mostrado neste ítem vemos que os compostos poliméricos tem um rendimento muito maior do que os compostos orgânicos apresentados inicialmente. Os compostos poliméricos apresentam maior condutividade, isto se refletindo nos maiores valores de fotocorrentes obtidos.

Observa-se também que o uso de blendas aumenta a eficiência dos dispositivos. O que se faz é escolher uma substância que seja aceptora de portadores de carga negativa e outra aceptora de portadores de carga positiva. Assim sendo, a probabilidade de dissociação de éxcitons cresce.

1.5 – Estrutura do Trabalho

Este trabalho marca o início da investigação de fenômenos fotovoltaicos em polímeros, em nosso grupo de pesquisa. Visa este trabalho criar uma infra-estrutura básica para medidas de fotocorrente em dispositivos feitos com polímeros. Assim sendo, iniciou-se pelo aperfeiçoamento da produção dos filmes de óxido de estanho, TO, usados como eletrodos transparentes em fotodetetores e em LEDs.

O uso de TO ao invés de filmes de óxido de estanho dopados com índio, ITO, que são eletrodos transparentes mais usados em tais dispositivos, se deve ao fato de que o último produz infiltrações de índio no filme polimérico, além de outros problemas que serão discutidos no decorrer do trabalho. Além disso, a produção de TO é menos dispendiosa, do ponto de vista financeiro.

O aperfeiçoamento começou por melhorias nos fornos usados no processo de produção, procurando deixar o mesmo o mais rápido e o mais barato possível. Havia a necessidade ainda de se melhorar a resistividade e a rugosidade dos filmes de TO. Foi incluído no processo de produção o polimento dos filmes de TO com pasta de diamante, o que diminuiu consideravelmente a rugosidade.

As amostras feitas neste trabalho têm a forma sanduíche TO/polímero/metal. Os detalhes da fabricação dos dispositivos estão contidos no capítulo 3.

Um dos objetivos deste trabalho foi a produção de dispositivos em que os contatos metálicos tivessem altas funções trabalho, como o níquel. Ao se usar contatos com alta função trabalho se aumenta a diferença entre as funções trabalho do metal e do TO ,

aumentando-se o campo elétrico interno, o que facilita a dissociação de éxcitons, bem como o transporte de portadores de carga. Os resultados obtidos com esse procedimento estão no capítulo 4, onde nota-se que estes confirmam o aumento de rendimento com o aumento da diferença entre as funções trabalho dos eletrodos.

Embora o PPV seja o mais estudado dos polímeros procurou-se usá-lo neste trabalho, para se comparar os resultados obtidos com este polímero com os obtidos com outros polímeros. Os metais usados como segundo eletrodo foram o alumínio e o paládio. O polímero escolhido para esta dissertação foi o poli(3-metiltiofeno), o PMET. A escolha deste polímero se deve ao fato deste ser estável tanto diante da umidade como diante do oxigênio. O PMET foi sintetizado eletroquimicamente, por via galvanostática.

Dispositivos TO/PMET/metal nunca tinham sido feitos antes. O contato transparente comumente usado é o ITO. Assim sendo, procedeu-se a caracterização elétrica do dispositivo. Essa caracterização consiste basicamente de se tentar ajustar os dados obtidos experimentalmente aos modelos mais simples referentes a injeção e transporte de portadores de carga em polímeros. Esses modelos são oriundos da teoria de tunelamento de Foller-Nordheim, da teoria de injeção termiônica de Richardson-Schottky e da teoria de corrente limitada por carga espacial. Detalhes sobre esses modelos, bem como sobre os procedimentos usados na caracterização encontram-se no capítulo 2.

A fase final do trabalho, foi a montagem de uma estrutura que permitisse medidas de fotodeteção. A fonte usada foi uma lâmpada de tungstênio, que possui uma intensidade de 30 W. Experimentos deste tipo geralmente usam fontes de xenônio, com 150 W, pois as fotocorrentes em polímeros são bastante pequenas, necessitando-se por isso, de fontes mais potentes. Outro motivo para o uso de fontes de xenônio é que estas se mostram mais estáveis no que se refere a intensidade relativa, entre os comprimentos de onda usados. O esquema montado e a curva característica da fonte se encontram no capítulo 3 e no capítulo 4, respectivamente.

2-POLIMEROS CONJUGADOS

A procura e o desenvolvimento de materiais alternativos para aplicações tecnológicas tem crescido muito nos últimos anos. Problemas como esgotamento de reservas naturais e crises energéticas, têm levado um crescente número de cientistas a esse ramo de pesquisa, visando criar novas fontes de energia e com menor custo de produção.

Dentre estes materiais alternativos, os polímeros condutores tem sido bastante estudados e utilizados. Materiais poliméricos apresentam propriedades muito interessantes, como flexibilidade, além de serem processados com relativa facilidade, utilizando técnicas pouco dispendiosas. Além disso, existe a possibilidade de se confeccionar dispositivos com grande área ativa^[27].

O interesse pelo uso de materiais orgânicos em componentes eletrônicos surgiu na década de 1970, quando vários pesquisadores trabalharam com diversas substâncias, por exemplo, com os polímeros poliacetileno^[28] e o polipirrol^[29]. Ainda nos anos setenta temos estudos sobre efeitos fotovoltaicos em clorofila^[19] e em ftalocianina^[22], usando estrutura sanduíche metal/substância orgânica/metal.

Na década de 1980, surgem trabalhos com politiofenos e derivados^[20]. Observa-se resultados promissores para uso destes polímeros em dispositivos fotovoltaicos, tais como estabilidade e grande absorção na região visível do espectro.

O grande impulso foi dado em 1990 quando da descoberta do fenômeno de eletrominiscência no poli(p-fenileno vinileno), o PPV^[11]. A partir deste instante as atenções se voltaram para os chamados polímeros conjugados, cujas características serão colocadas abaixo.

2.1 - Características dos Polímeros Conjugados.

O termo conjugado se refere a regular alternância de ligações duplas e simples na molécula. Na figura 2.1, temos o poliacetileno:

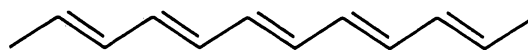


Figura 2.1: Cadeia de poliacetileno. A alternância entre ligações duplas e simples é a característica marcante dos polímeros conjugados.

Dentre os polímeros conjugados, os conjugados aromáticos ocupam um papel preponderante nos atuais estágios de pesquisa. Abaixo, vemos exemplos destes polímeros conjugados aromáticos.

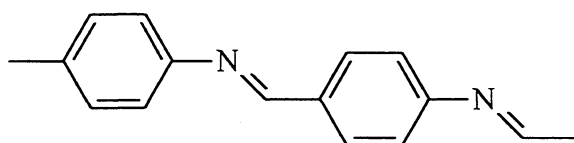
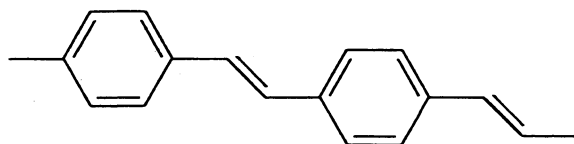
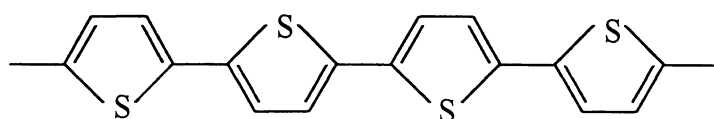


Figura 2.2: Exemplos de polímeros conjugados aromáticos. Além de apresentarem a alternância entre duplas e simples ligações, apresentam também anéis aromáticos. Nesta figura têm-se a representação do politiofeno, do poli(p-fenileno vinileno), o PPV e do poli(1,4-fenileno metilidimenitrila-1,4-fenileno nitrilometilidina), o PPI, respectivamente.

Estes polímeros têm lugar de destaque porque permitem um grande número de variações em suas estruturas por meio da adição de radicais, os mais variados, em suas fórmulas. A adição destes radicais produz mudanças em suas características e no entanto, não requer mudanças apreciáveis na rota de síntese^[30].

As propriedades eletrônicas e ópticas nos polímeros conjugados provêm da superposição dos orbitais π . A interação entre esses orbitais, para dois carbonos vizinhos, causa uma degenerescência nos orbitais π , onde teremos um orbital π ligante e um orbital π^* anti-ligante^{[31][32]}. Como numa cadeia polimérica temos um grande número de elétrons em orbitais π estes formarão bandas de energia quase-contínuas.

Estas bandas de energia recebem nomes especiais. O limite superior da banda oriunda da superposição dos orbitais ligantes, equivalente à banda de valência, é chamada de orbital molecular ocupado mais alto, ou em inglês, “highest occupied molecular orbital”, HOMO. O limite inferior da banda oriunda da superposição dos orbitais anti-ligantes, equivalente a banda de condução, recebe o nome de orbital molecular mais baixo desocupado, ou em inglês, “lowest unoccupied molecular orbital”, LUMO.

A diferença de energia entre o HOMO e o LUMO é chamada de lacuna de energia (“gap”) do polímero, identificada, na literatura, com o símbolo E_g . A maioria dos polímeros conjugados tem E_g entre 1 eV e 4 eV, sendo classificados como polímeros conjugados semicondutores. Além disso, apresentam baixa mobilidade para portadores de carga injetados sobre eles^{[14][33]}.

Os elétrons π (aqueles que estão numa ligação π) são completamente delocalizados e movem-se dentro de uma cadeia com relativa facilidade. Porém, o movimento entre moléculas é bem mais difícil pois a sobreposição das funções de onda entre moléculas adjacentes é pequena.

A grande diferença entre estes semicondutores e os semicondutores inorgânicos é que nestes últimos, temos uma rede cristalina ordenada, o que facilita o movimento de cargas em seu interior. Nos semicondutores orgânicos, temos um verdadeiro emaranhado de cadeias, umas sobre as outras. Isto faz com que a interação elétron-fônon seja grande, de tal modo que a mobilidade seja bem menor do que em semicondutores inorgânicos. Este

emaranhado de cadeias faz com que as propriedades elétricas sejam diferentes em diferentes direções. A esse fenômeno chama-se de anisotropia.

Em polímeros conjugados o aparecimento de defeitos conjugacionais são freqüentes. Estes defeitos são alterações na seqüência de ligações duplas e simples de uma cadeia, com o surgimento de radicais livres, como podemos observar na figura abaixo:



Figura 2.3: Defeito conjugacional no poliacetileno. A presença do defeito numa cadeia faz com que a ordem na alternância de duplas e simples ligações seja alterada.

Na figura acima, temos uma cadeia de poliacetileno. Notamos que as características dos segmentos antes e depois do defeito são as mesmas. Os segmentos têm a mesma energia. Por isso, o poliacetileno é chamado de degenerado. Defeitos conjugacionais em polímeros degenerados são chamados de sólitons.

Abaixo, vemos um defeito numa cadeia de polifenileno:

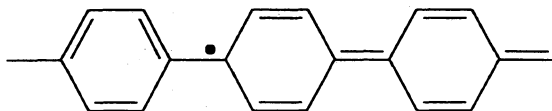


Figura 2.4: Defeito conjugacional em cadeia aromática. A região à esquerda do defeito, forma aromática, tem energia menor do que a região à direita, forma quinoidal.

O segmento à direita do defeito é chamado de quinoidal e tem uma energia maior do que o segmento aromático à esquerda^[34].

Como a energia na forma quinoidal é maior, a cadeia tenderá a voltar à forma aromática porém, isso criará um novo defeito conjugacional. Teremos então, um duplo defeito chamado de pólaron, como vemos na figura abaixo:

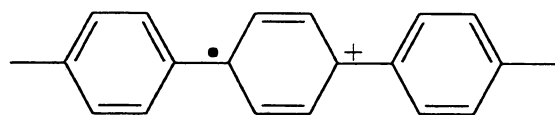


Figura 2 5: Como a forma quinoidal apresenta maior energia do que a forma aromática a cadeia tenderá a voltar à forma aromática. Isso faz com que aparece um novo defeito, de tal modo que a cadeia apresentará um duplo defeito. O duplo defeito surgido na cadeia chama-se pólaron.

Muitos destes defeitos originam-se no processo de síntese e no processo de fabricação de um filme polimérico. Dependendo do meio onde são colocados estes polímeros, haverá reação entre substâncias externas e os radicais livres, que porventura existam no polímero, causando a oxidação ou a redução do mesmo. Mesmo que numa cadeia não existam defeitos, estes podem ser criados pela reação com outras substâncias, como por exemplo, H_2SO_4 , CF_3SO_3 , Fe_2Cl_3 . A esse processo chamamos de dopagem, cujos mecanismos ainda não são inteiramente entendidos^{[32],[35][36]}. Muitos autores defendem a idéia de que a ação destas substâncias sobre o polímero quebra a conjugação das cadeias, criando orbitais híbridos sp^3 no carbono^{[37] [38]}. Quando a cadeia passa por um fenômeno de redução, ou seja, quando reage com uma substância redutora, no caso de polímeros degenerados como o poliacetileno, teremos um desequilíbrio de cargas no mesmo, pela presença de elétrons provindos da substância redutora. Esses elétrons criarão defeitos conjugacionais, no caso de polímeros degenerados, os quais são chamados de sólitons negativos. Quando ocorre a oxidação de um polímero degenerado, teremos sólitons positivos. Quando estes fenômenos ocorrem com polímeros conjugados, teremos a

formação de pólarons positivos, no caso da oxidação, pólarons negativos, no caso da redução e a formação de bipolarons^[37].

Pode-se criar defeitos conjugacionais por incidência de radiação, os chamados defeitos fotogerados ^[39]. A energia da radiação incidente fará com que um elétron da banda de valência se transfira para a banda de condução. Isto equivale à mudança do elétron de um orbital ligante para um antiligante, alterando a sequência de ligações duplas e simples. Teremos então, um elétron na banda de condução e um buraco na banda de valência. Este par elétron-buraco, que em substâncias orgânicas são fortemente acoplados, é chamado de éxciton^[39].

A injeção de cargas também cria esses defeitos. Através de um eletrodo injeta-se elétrons na banda de condução do polímero e através do outro injeta-se buracos na banda de valência do mesmo. Uma vez no polímero, estas cargas relaxam, deformam a cadeia, formando defeitos conjugacionais. Estes defeitos não ficam fixos num determinado ponto da cadeia. Ao contrário, movem-se no interior da cadeia e entre cadeias.

Pares elétron-buraco, chamados de éxcitons, podem estar no estado singlete ou no estado triplete. O estado triplete é caracterizado por apresentar funções de spin iguais para o elétron e para o buraco. O estado singlete é caracterizado por apresentar função de spin com sinais diferentes para o elétron e o buraco. Estando o éxciton no estado singlete este decai radioativamente, emitindo radiação. Desta forma, pode-se ter a emissão de radiação quando se injeta cargas num polímero. Este é o princípio de funcionamento dos LEDs poliméricos^{[40][41]}.

Defeitos conjugacionais, impurezas e defeitos estruturais como por exemplo, defeitos causados por torção de uma cadeia, podem funcionar como armadilhas para cargas injetadas no polímero^{[14][42]}. Essas armadilhas nada mais são do que pontos de menor energia onde as cargas ficarão retidas. Isto faz com que as propriedades elétricas e ópticas de um polímero se modifiquem^{[43][44][45][46][47]}. A mobilidade de portadores será diferente e a fotocorrente obtida será menor que a esperada, por exemplo.

Estas armadilhas formam estados intermediários dentro da lacuna de energia do polímero^[45]. A presença de níveis energéticos dentro da lacuna de energia dará origem a níveis de absorção para energias inferiores ao valor da lacuna de energia. Dependendo do número de armadilhas podemos ter uma distribuição contínua de níveis de energia dentro

da lacuna de energia do polímero . Isto acontece quando o polímero contém muitos defeitos estruturais, por exemplo. Poderemos ter também um único nível de armadilhas dentro da lacuna de energia, bem como, uma distribuição exponencial^{[30] [14]}.

2.2 - Injeção e Transporte de Cargas nos Dispositivos

A corrente através de um dispositivo feito com polímero conjugado pode ser limitada pelos eletrodos ou pelo próprio polímero. O entendimento do processo de injeção de cargas bem como, o transporte das mesmas em polímeros ainda não é completo. Na literatura, os modelos mais simples usados para explicar estes fenômenos são: injeção por tunelamento, baseada na teoria de Fowler-Nordheim; injeção termiônica, baseada na teoria de Richardson-Schottky e o modelo de corrente limitada por carga espacial. Nos dois primeiros modelos, assume-se que o transporte de carga seja limitado pela injeção através da interface. Além desses, temos um modelo recentemente desenvolvido que leva em consideração a variação na altura de barreira de potencial para injeção de portadores devido a carga espacial acumulada no polímero^[48].

2.2.1 -Injeção por Tunelamento

Assumindo a inexistência de estados superficiais, bem como a inexistência de impurezas na camada polimérica, a altura de barreira de potencial na interface metal/polímero é dada pela diferença entre a função trabalho do metal e a afinidade eletrônica do polímero, para injeção de elétrons. Para injeção de buracos é dada pela diferença entre a função trabalho do metal e o potencial de ionização do polímero.

Para certos polímeros, como por exemplo, o MEH-PPV, a injeção de cargas ocorre por tunelamento através de uma barreira triangular^[49]. Esta barreira triangular ocorre ao se considerar o campo elétrico, F , no interior do polímero como sendo:

$$F \propto \frac{V}{e} \quad (2.1)$$

onde, V é a voltagem aplicada e e a espessura do filme.

Em tais dispositivos a injeção de cargas é descrita pela teoria de tunelamento de Fowler-Nordheim:

$$I \propto F^2 \exp\left(\frac{-K}{F}\right) \quad (2.2)$$

onde I é a corrente elétrica, F o campo elétrico e K é um parâmetro que depende da forma da rede. A constante K é dada por^[50].

$$K = \frac{8\pi\sqrt{2m}}{3qh} \varphi^{\frac{3}{2}} \quad (2.3)$$

onde φ é a altura da barreira, m é a massa efetiva do portador, q é o módulo da carga elétrica elementar e h a constante de Planck.

Através de artifícios algébricos na equação (2), chegamos a conclusão de que a relação entre $\ln\left(\frac{I}{F^2}\right)$ e $\left(\frac{1}{F}\right)$ é linear.

Em temperaturas diferentes de 0 K e a baixos campos, a densidade de corrente de tunelamento deve ser modificada, pois a distribuição de Fermi para elétrons não é mais uma função degrau. A densidade de corrente será dada por^[45]:

$$J(T) = \frac{q^2}{h^2} k_B T \pi \left(\sqrt{m^*/2\varphi}\right) F \exp\left[\frac{-4\sqrt{2m^*}}{3Fq\eta} \varphi^{\frac{3}{2}}\right] \frac{1}{\text{sen}(\beta k_B T \pi)} \quad (2.4)$$

Onde $\eta = \frac{h}{2\pi}$, $\beta = \frac{2\sqrt{2m^*}}{Fq\eta} \varphi^{\frac{3}{2}}$, k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

Chamando de

$$P_1 = \frac{4\sqrt{2m^*}}{3qh} \varphi^{\frac{3}{2}},$$

$$P_2 = \frac{q^2}{h^2} \cdot KT \pi \left(\frac{m^*}{2\varphi} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$P_3 = \frac{2Tk_b\pi}{q\eta} \cdot \sqrt{2m^* \varphi},$$

sendo S a área transversal da camada ativa do polímero.

A equação (2.4) pode ser reescrita, de forma parametrizada como^[51]:

$$\ln\left(\frac{I}{F^2}\right) = -\frac{P_1}{F} + \ln\left(\frac{P_2}{F}\right) - \ln\left[\text{sen}\left(\frac{P_3}{F}\right)\right] \quad (2.5)$$

Ou caso, a espessura não seja conhecida:

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = -\frac{P_1^*}{V} + \ln\left(\frac{P_2^*}{V}\right) - \ln\left[\text{sen}\left(\frac{P_3^*}{V}\right)\right] \quad (2.6)$$

onde, $P_1^* = P_1 e$, $P_2^* = P_2 e$ e $P_3^* = P_3 e$.

Neste modelo, a altura da barreira de potencial será dada por:

$$\varphi = \frac{3}{2} k_b T \pi \left(\frac{P_1^*}{P_3^*} \right) \quad (2.7)$$

Uma das maneiras de se determinar as características elétricas de um dispositivo, consiste no ajuste de dados experimentais com os modelos teóricos. Para uma injeção de portadores de carga num polímero ser classificada como injeção por tunelamento, o gráfico $\ln\left(\frac{I}{V^2}\right)$ versus $\left(\frac{1}{V}\right)$ deve ser uma reta, cujo coeficiente angular é dado por^[52]:

$$\frac{d\left[\ln\left(\frac{I}{V^2}\right)\right]}{d\left[\frac{1}{V}\right]} = -\frac{8\pi\sqrt{2m^*}}{3qh}\varphi^{\frac{3}{2}} \quad (2.8)$$

Faz-se portanto, o ajuste da curva $\ln\left(\frac{I}{V^2}\right)$ versus $\left(\frac{1}{V}\right)$ e pelo coeficiente angular calcula-se o valor de φ , a altura da barreira de potencial.

Como foi dito anteriormente, para baixos campos o gráfico referido no parágrafo anterior não se ajusta a uma reta. O ajuste mais apropriado é feito pela equação (2.6)^{[51] [53]}. Pelo ajuste da curva, tem-se os valores de P_1^* e P_3^* , e através da equação (2.7), calcula-se o valor da altura da barreira de potencial.

Caso o ajuste descrito acima não seja possível, o processo de injeção não é por tunelamento.

2.2.2 – Injeção Termiônica

Quando a altura da barreira de potencial, for muito maior do que a energia térmica dos portadores, ou seja, $\varphi \gg K_b T$, o processo de injeção de portadores no polímero será feito através de tunelamento. Porém, quando a altura de barreira de potencial for da ordem desta energia térmica, ou seja, $\varphi \approx K_b T$, o que ocorre é o chamado processo de injeção termiônica^{[54] [55] [56]}.

A densidade de corrente é dada pela teoria de emissão de Richardson-Schottky:

$$J = qN_v \mu F \exp \left(\frac{-\varphi + \beta F^{\frac{1}{2}}}{k_B T} \right) \quad (2.9)$$

Onde F é o campo elétrico, φ é a altura de barreira de potencial, q o módulo da carga elétrica elementar, N_v a densidade de portadores, μ a mobilidade dos portadores, k_B a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta e β dado pela relação:

$$\beta = \left(\frac{q^3}{4\pi\epsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.10)$$

onde ϵ é a permissividade elétrica do polímero. Assume-se que $\epsilon = 3\epsilon_0$, sendo ϵ_0 a permissividade elétrica do vácuo, baseado na permissividade elétrica do PPV^[57].

Pela equação 2.9 vemos que existem três variáveis a serem consideradas ao se analisar um processo de injeção, levando-se a conclusão de que o processo de injeção de portadores de carga é injeção termiônica. A temperatura, a espessura e a voltagem, considerado a relação entre voltagem e campo elétrico dada pela expressão 2.1.

Se o processo de injeção de cargas for injeção termiônica, os gráficos $\ln(IV^{-1})$ versus $V^{\frac{1}{2}}$, $\ln(Id)$ versus $d^{\frac{-1}{2}}$ e $\ln I$ versus T^{-1} serão retas.

2.2.3 -Corrente Limitada por Carga Espacial

Uma das principais características dos polímeros conjugados é a baixa mobilidade elétrica. Trabalhos dos mais diversos grupos de pesquisa, associam a baixa mobilidade ao fato de que as cargas dentro do polímero se movem por tunelamento quantum-mecânico assistido por fônons, conhecido por “hopping”^{[58] [54]}. Os elétrons movem-se, sob ação de um campo elétrico, saltando de pontos de maior energia para pontos de menor energia dentro do polímero. Esse processo é acompanhado pela emissão de fônons^[59].

Como a mobilidade de portadores de carga em polímeros é baixa haverá um acúmulo de cargas em seu interior, dificultando a injeção de novos portadores, ou seja, haverá uma limitação de corrente, causada por esse acúmulo de cargas. A esse fenômeno chama-se de corrente limitada por carga espacial. A densidade de corrente é dada por^[14]:

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (2.11)$$

Na equação (2.11), μ a mobilidade dos portadores, V a voltagem aplicada sobre o dispositivo e d a espessura do filme polimérico.

A equação acima aplica-se a filmes poliméricos sem armadilhas para cargas, ou quando se injeta portadores abaixo do nível de armadilhas. Quando existe armadilhas esta equação toma a seguinte forma:

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \mu \theta \frac{V^2}{d^3} \quad (2.12)$$

A grandeza θ está relacionada com a fração de portadores retidos nas armadilhas de cargas, sendo dada, para o caso de portadores de carga positivas, por:

$$\theta = \frac{p}{p + p_t} \quad (2.13)$$

Na expressão acima, p é o número de cargas livres no polímero e p_t é o número de cargas retidas nas armadilhas^[14]. Para portadores de carga negativos, θ pode ser definido de forma semelhante.

O produto $\mu\theta$ é chamado de mobilidade efetiva, μ_{ef} .

A análise dos resultados começa colocando-se os dados experimentais em escala logarítmica. Pela equação (2.12) nota-se duas variáveis a serem consideradas: a espessura e a voltagem. Deixando-se a espessura constante, o gráfico de J versus V , em escala logarítmica, apresentará comportamento linear, originando uma reta com coeficiente

angular aproximadamente igual a 2. Na sequência, escolhe-se uma determinada voltagem e se analisa a variação da corrente com relação a espessura. O gráfico de J versus d , em escala logarítmica, apresentará comportamento linear, originando uma reta com coeficiente angular aproximadamente igual a -3 . Caso, essas duas condições aconteçam, o processo dominante é o de corrente limitada por carga espacial.

2.3 - Fotocondutividade

Em um experimento para medidas de fotocondutividade, aplica-se uma determinada tensão no dispositivo e incide-se radiação de diversos comprimentos de onda sobre o mesmo, observando-se a variação na corrente elétrica em função do comprimento de onda da radiação incidente.

A fotocorrente requer a produção de cargas livres no interior do polímero e esse é o principal fator do baixo rendimento em experimentos deste tipo, feito com polímeros. A radiação incidente não formará cargas livres e sim éxcitons, ou seja, pares elétron-buracos acoplados. Pares elétron-buraco no estado singlete decaem radioativamente, diminuindo o rendimento da fotocorrente. Tem-se além disso, que fornecer energia para se romper os pares elétron-buraco no estado triplete. Quando a incidência de um fóton produz o aparecimento de um par elétron-buraco, este par estará no estado singlete. Os pares no estado triplete surgem da interação entre os pares no estado singlete que não decaíram radioativamente.

Na prática, a resposta dos polímeros conjugados em dispositivos fotodetectores é limitada pela alta taxa de recombinação das cargas livres no interior do polímero. Ou seja, antes das cargas atingirem um dos eletrodos estas cargas se recombinam. Outro problema, são as cargas que ficam retidas em armadilhas, causadas pela baixa cristalinidade do material ou causadas por defeitos estruturais ou estequiométricos, como visto anteriormente.

3 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo, são apresentadas as etapas seguidas na preparação da amostra, bem como, os procedimentos usados na caracterização das mesmas.

As amostras neste trabalho foram feitas com a seguinte estrutura, chamada de estrutura sanduíche: substrato de vidro, óxido de estanho, polímero, metal. O primeiro eletrodo, neste trabalho, é sempre um filme de óxido de estanho, conhecido por TO. Isso porque existe a necessidade de um dos contatos do dispositivo ser transparente, sobre o qual irá se incidir radiação e assim poder-se estudar os efeitos desta nas propriedades da substância polimérica em análise.

3.1 – Preparação da Amostra

As amostras são feitas sobre uma lamínula de vidro de dimensões 18 mm x 18 mm. O primeiro passo é limpá-la. Para tal mergulha-se a mesma em solução sulfonítrica (50% ácido sulfúrico, 50% ácido nítrico). Estando a lamínula na sulfonítrica, coloca-se o recipiente num aparelho de ultra-som, por vinte minutos. Em seguida a lamínula é lavada com água purificada pelo sistema Rios 5 para purificação de água por osmose reversa, da Milipore. Por fim, a lamínula é seca com jatos de ar.

Os filmes de óxido de estanho são produzidos por CVD (deposição por vapor químico) reativo^{[60] [61] [62]}, por evaporação direta de cloreto estanhoso ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ P.A. Merck). Esta técnica foi desenvolvida no próprio laboratório^[62] e consiste, utilizando-se os parâmetros deste trabalho, na evaporação de 1g de cloreto estanhoso e deposição do vapor sobre a lamínula, que deve estar a 550°C. O tempo de evaporação é de noventa e cinco segundos e o tempo de deposição é de noventa segundos. O esquema para a produção dos filmes de TO é mostrado no apêndice A.

Na sequência, é feito o polimento do filme de óxido de estanho, pois estes filmes tem se mostrado extremamente rugosos fazendo com que aconteçam, posteriormente, curto-circuitos no momento da caracterização elétrica do dispositivo. O polimento faz-se usando pasta de diamante (DP-Paste M, Strues, $\frac{1}{4}$ μm) depositada sobre feltro conveniente e

3.1.1 – Preparação do Filme de PPV

Inicialmente, cobre-se uma das extremidades do filme de óxido de estanho com fita teflon, para que esta extremidade possa ser usada como contato. Em seguida, cobre-se o restante da lamínula com o precursor do PPV, dissolvido em etanol, usado a técnica de deposição por centrifugação (“spin coating”). Esta técnica consiste em colocar a lamínula de vidro contendo o filme de óxido de estanho num suporte giratório. A velocidade angular deste suporte pode ser controlada pela voltagem na fonte de tensão que controla o sistema. Deposita-se o precursor de PPV dissolvido em etanol, sobre a lamínula contendo óxido de estanho. A tensão usada para a preparação dos filmes neste trabalho, foi de 0,07 V, o que fornece uma frequência de aproximadamente 1000 rpm. O tempo que o suporte ficou girando foi de sessenta segundos, sendo que o valor da corrente não é controlado. Em seguida, deposita-se mais uma camada de precursor de PPV e deixa-se o suporte girando por noventa segundos e na mesma voltagem usada para a camada anterior. Para cada camada de PPV se repete o mesmo procedimento.

A amostra é posteriormente levada ao forno para que o precursor possa ser convertido em PPV. A conversão consiste na eliminação do cloreto de tetrahidrotiofeno presente no precursor. O forno é mantido a 250⁰C, em atmosfera de argônio, 5,0 da White Martins^[63].

Para se obter filmes com as mesmas características, antes da deposição do precursor sobre a lamínula, coloca-se o mesmo em uma estufa a 50⁰C, por três minutos.

Como a espessura do filme de PPV deve ser na ordem de 160 nm, o procedimento de preparação segue o seguinte esquema: faz-se a primeira deposição do precursor sobre o contato de TO, como descrito acima, e deixa-o no forno por uma hora. Em seguida, deposita-se mais uma camada de precursor, como descrito acima, sobre o filme de PPV já formado e deixa-o por mais uma hora no forno. Por fim, faz-se uma última deposição de precursor, sobre as duas camadas de PPV já formadas porém, deixando-o por duas horas no forno.

Portanto, para que se obtenha um filme de PPV com a espessura de 160 nm, é necessário se produzir três camadas de PPV.

3.1.2 – Preparação dos Filmes de Poli(3-metiltiofeno) (PMET)

A preparação dos filmes de PMET foi feita no departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, pela professora Liliana Micaroni. A fórmula química do PMET é mostrada na figura 3.2.

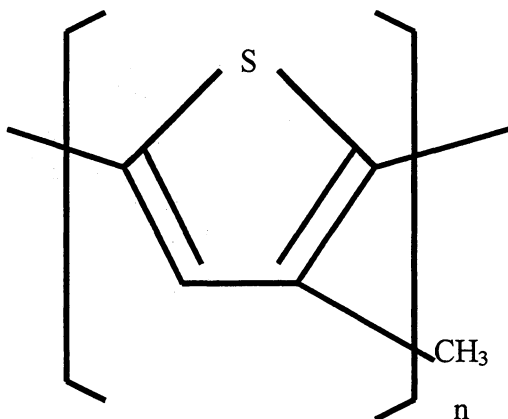


Figura 3.2 – Fórmula do poli(3-metiltiofeno)

Os filmes de PMET são sintetizados eletroquimicamente sobre o filme de óxido de estanho, por via galvanostática, numa célula eletroquímica com dois eletrodos^{[64] [65]}. O eletrólito consiste de uma solução 0,02 molL⁻¹ de (CH₃)₄NBF₄ em acetonitrila, contendo o monômero 3-metiltiofeno, numa concentração 0,1 molL⁻¹. Então é aplicada uma densidade de corrente de 3,75 mA.cm⁻². Esta densidade de corrente é mantida constante, variando-se o tempo de deposição. Desta maneira, pode-se controlar a espessura do filme produzido. Quanto maior o tempo, maior será a espessura do filme, como será mostrado posteriormente.

No primeiro estágio da síntese descrita acima teremos a formação de poli(3-metiltiofeno oxidado: (PMET)⁺(BF₄)⁻. A redução é feita colocando-se a amostra numa célula eletroquímica com três eletrodos. Um dos eletrodos é a própria amostra, o outro um fio de platina e como eletrodo de referência foi usado um fio de prata. Foi aplicada uma tensão de -0,5 V, tendo como eletrodo negativo a amostra, por sessenta

segundos. Neste caso, o eletrólito foi uma solução $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ em acetonitrila^[4].

3.1.3 – Deposição dos Contatos Metálicos

Uma vez preparados os filmes poliméricos é feita a evaporação dos contatos metálicos. Para tal, utiliza-se uma máscara de metal que bloqueia a passagem do vapor de metal, permitindo que o contato metálico possua a forma desejada, por sombreamento. Esta máscara permite a evaporação de oito contatos de um mesmo metal, tendo o formato de linhas, conforme mostrado na figura 3.3.

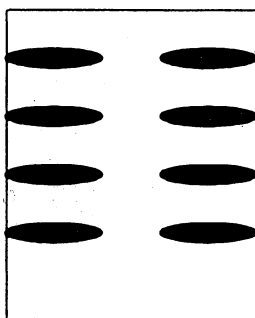


Figura 3.3: Forma dos contatos metálicos, onde as partes escuras representam os contatos metálicos, sobre um filme polimérico.

Para a evaporação dos contatos são utilizados cadinhos resistivos de tungstênio, em vácuo de aproximadamente $5 \cdot 10^{-5}$ torr. Desta forma, em uma mesma lamínula, obtém-se vários dispositivos, com pequena área, que foram preparados nas mesmas condições. Neste tipo de amostra, o contato de óxido de estanho pode ser ligado a oito contatos metálicos, de tal forma que, numa mesma amostra temos oito dispositivos.

Por fim, são colados fios de cobre sobre estes contatos metálicos e sobre o óxido de estanho, para que se possam fazer as medidas necessárias. Os fios de cobre são colados com cola carbono, (C C C D-4400 da Münster), que é condutora.

3.2 – Medidas Elétricas

A caracterização elétrica de um dispositivo é feita através do gráfico corrente *versus* tensão, $I(V)$.

Para se obter este gráfico, usa-se um circuito cujo esquema é mostrado na figura 3.4, onde têm-se um resistor ligado em série com a amostra, estando o sistema submetido a uma tensão constante.

O gráfico $I(V)$ não é obtido por medida direta. O que é medido é a tensão no resistor^{[62] [63]}.

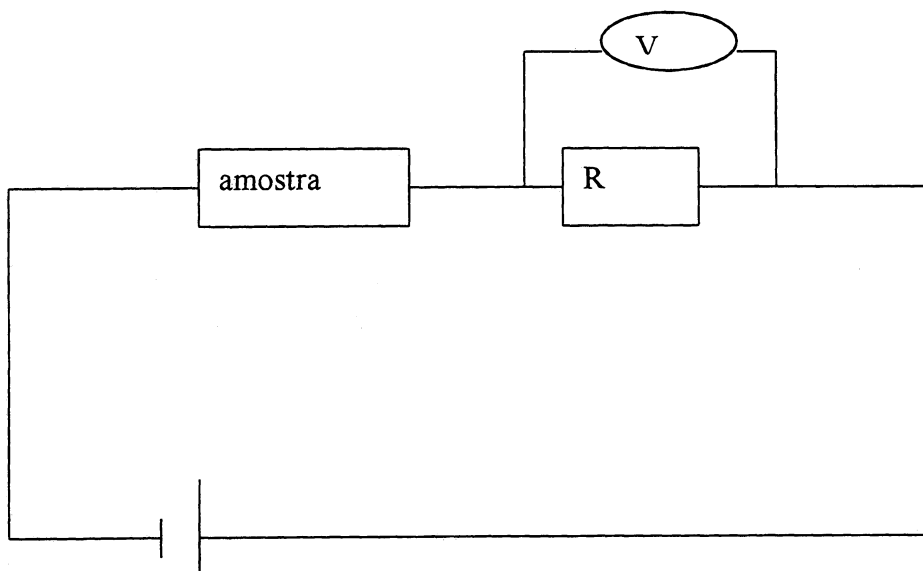


Figura 3.4 – Esquema de medidas elétricas. R representa o resistor e V o multímetro. Os dados que são coletados pelo computador são a voltagem na fonte de tensão e a voltagem no resistor

A tensão oriunda da fonte não é constante, sendo isto sim, fornecida em forma de passos. Ou seja, o valor de tensão varia por degraus de tensão. Aplica-se um determinado valor de tensão sobre a amostra e depois de um certo tempo aplica-se outra tensão, com valor maior ou menor, conforme a tensão esteja aumentando ou diminuindo. O tempo entre

3.3 – Medidas de Espessura e Rugosidade

As espessuras e a rugosidade dos filmes foram medidas utilizando-se um perfilômetro Dektak³, por mapeamento da superfície da amostra.

Para as medidas de espessura é necessário fazer sulcos no filme de forma a se obter degraus na lamínula. Estes sulcos devem atingir o substrato de vidro para que, pela medida da altura do degrau formado na amostra se possa saber a espessura do filme. Portanto, o primeiro cuidado necessário é fazer um sulco que atinja o vidro. O segundo é não riscar o substrato de vidro, para que não se tenha uma medida maior do que a verdadeira.

Para se obter estes sulcos em filmes de PMET e PPV basta riscá-los com uma pinça metálica. No caso dos filmes de óxido de estanho, faz-se por corrosão, cujo processo já foi descrito anteriormente. Isto ocorre porque os filmes de óxido de estanho são muito duros de tal forma, que não se consegue riscá-los com tanta facilidade quanto os filmes poliméricos.

As medidas de rugosidade são obtidas simplesmente fazendo-se a ponta do perfilômetro deslizar sobre a amostra. A rugosidade é calculada pelo próprio programa que controla o aparelho. A rugosidade usada neste trabalho é a chamada rugosidade R_a ^[64], cuja a fórmula é colocada abaixo:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |z| dx \quad (3.1)$$

Na equação acima L é a distância percorrida pela ponta do perfilômetro e z a distância do ponto à linha média da superfície.

3.4 – Medidas de Resistência dos Filmes de Óxido de Estanho

A resistência elétrica dos filmes de óxido de estanho foi medida pelo método das quatro pontas. Este método apresenta uma grande vantagem em relação aos outros, pois com ele elimina-se a influência da resistência do contato sobre a medida da resistência do filme^[67]. Para isto, quatro contatos metálicos paralelos de mesma área foram evaporados

sobre o filme, como mostra a figura abaixo. Estes contatos possuem comprimento igual ao do substrato, 18 mm, e a distância entre os dois contatos centrais é de 4 mm. Os contatos devem ter o comprimento do filme e devem ser perpendiculares a uma das arestas, para que o campo elétrico entre os contatos internos seja uniforme. A medida relevante para se calcular a resistência é a medida da distância entre os contatos internos. Neste trabalho, os contatos metálicos usados foram de alumínio, evaporados sobre o filme de óxido de estanho pelo método descrito anteriormente. No entanto, a máscara metálica usada é outra, pois o número de contatos bem como, a forma dos mesmos, são diferentes.

Neste experimento, não foram colados fios de cobre sobre os contatos. As garras metálicas, que conectam o dispositivo à fonte, foram colocadas diretamente sobre os contatos metálicos de alumínio.

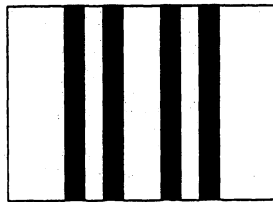


Figura 3.5: Forma da amostra para medida de resistência, onde as linhas escuras indicam os contatos metálicos.

Aplicando-se sobre os dois contatos externos um pulso de corrente, este gera uma diferença de potencial entre os dois contatos centrais. A diferença de potencial é medida e gravada por um microcomputador. O valor do pulso de corrente é constante, bem como, o tempo entre dois pulsos. O valor do pulso e o intervalo de tempo entre dois pulsos é escolhido antes do início da medida.

Dividindo-se o valor da tensão medida pelo valor do pulso de corrente obtém-se o valor da resistência da amostra, sem o erro induzido pela resistência dos contatos.

A resistividade definida como constante de proporcionalidade entre o campo elétrico e a densidade de corrente é dada por:

$$\rho = \frac{Rde}{l} \quad (3.2)$$

onde R é a resistência obtida, l é a distância entre os contatos centrais, d é o comprimento dos contatos e e a espessura do filme.

Para $d = l$, $\rho = Re$. Neste caso a resistência é chamada de R_s , e representada pelo símbolo Ω/\square . A resistência R_s indica a resistência de um filme quadrado de óxido de estanho.

3.5 – Medidas de Transmitância e Absorbância

Espectros de transmitância e absorbância foram feitos no espectrofotômetro montado no laboratório. Este é constituído de uma lâmpada de tungstênio (20 W), um monocromador (RS- 325 – The Optometrics Group), um compartimento de amostra, feito de uma caixa metálica, preta, e um fotomultiplicador (PMT-4 The Optometrics Group), ajustado em 325 V e com ganho um. Todo o sistema é controlado por um microcomputador.

Inicialmente, mede-se a transmitância de uma lamínula de vidro, limpa de acordo com o descrito anteriormente. Em seguida, mede-se a transmitância do filme, tendo por referência a transmitância do vidro. A região do espectro varrida pelo espectrofotômetro vai de 325 nm até 700 nm, sendo que a velocidade com o comprimento de onda varia pode ser controlada pelo programa do microcomputador. A subtração da contribuição do vidro é feita através do programa.

Para se obter o espectro de absorbância basta usar o programa que controla o sistema de tal modo que, com uma medida podemos obter tanto o espectro de transmitância como o espectro de absorbância.

O espectro de absorbância do PMET foi obtido pela professora Liliana Micaroni, no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná^[4].

3.6 – Medidas de Fotocorrente

Espectros de fotocorrente foram obtidos usando-se um parte de um espectrômetro Beckman Acta MIV. O esquema de medidas é mostrado na figura 3.6. O funcionamento

consiste basicamente do seguinte: a radiação proveniente da lâmpada de tungstênio passa por uma lente convergente entrando no espectrômetro. Tanto a fonte de radiação como o espectrômetro estão dentro do mesmo aparelho. Dentro do espectrômetro o feixe de radiação encontra uma grade onde é feita a decomposição espectral. A variação do comprimento de onda da radiação que sai do aparelho pode ser controlada manualmente. A largura da abertura por onde a radiação sai do espectrômetro também pode ser controlada manualmente, através das fendas de entrada e saída. Quanto menor a abertura maior

resolução porém, menor intensidade incidindo sobre o dispositivo. Saindo do espectrômetro a radiação passará por uma lente convergente, atingindo o dispositivo. Esta lente não faz parte do aparelho, sendo colocada fora do mesmo.

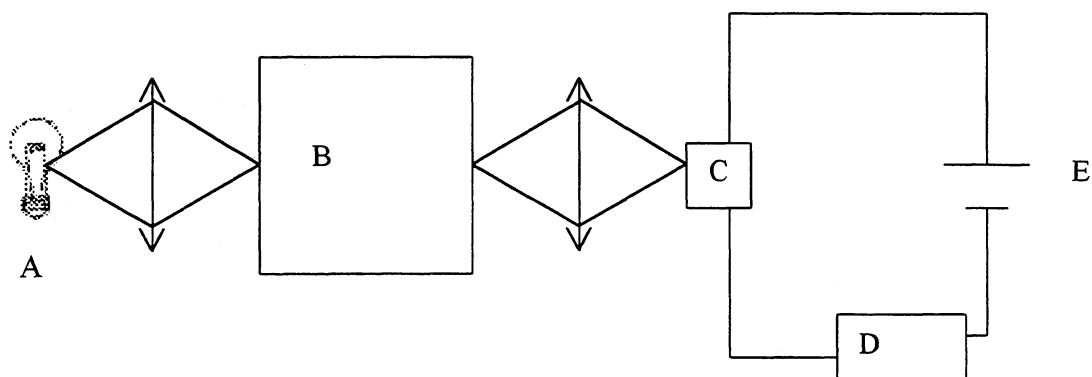


Figura 3.6: Esquema de medida de fotocorrente

A – lâmpada de tungstênio (30 W)

B – espectrômetro

C – dispositivo

D – eletroímã

E – fonte de tensão

A abertura das fendas do espectrômetro foi de 3 mm. A distância entre a lente e a saída do espectrômetro foi de 8 cm e a distância entre a amostra e a lente foi de 5,5 cm.

Para caracterização da fonte foi usado um fotodiodo HUV-1100BQ da EG&G Optoelectronics. A curva característica deste fotodiodo é mostrada na figura 3.7. Divide-se a fotocorrente produzida pelo fotodiodo pela sua curva característica, em cada comprimento de onda usado. Desta forma pode-se saber qual a potência da fonte em cada comprimento de onda.

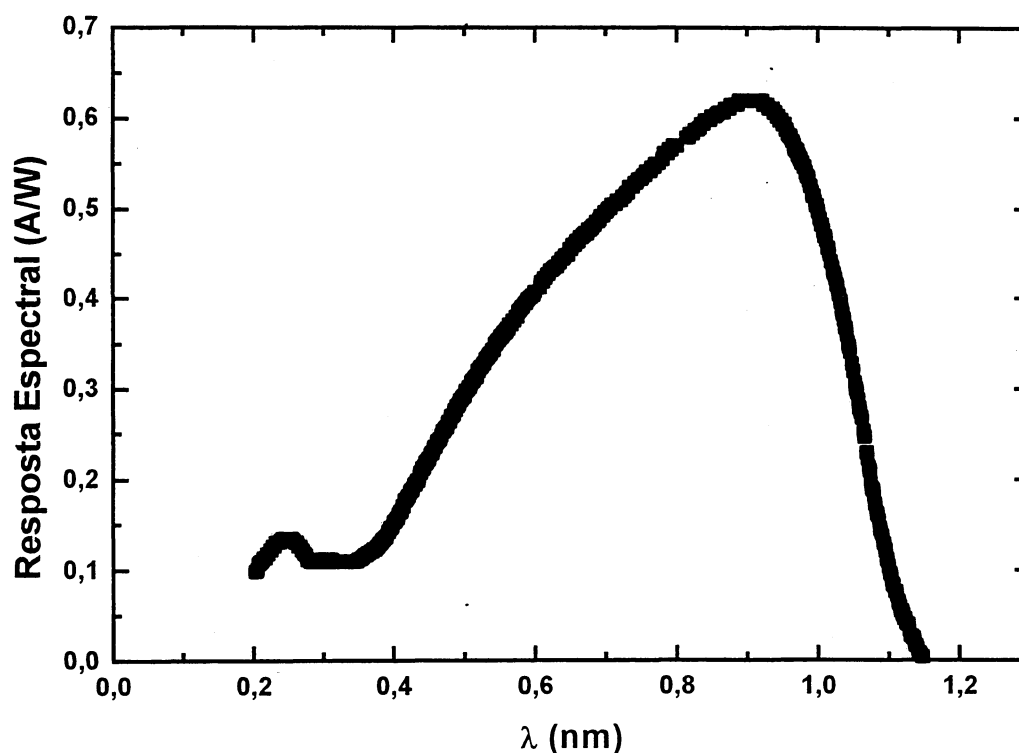


Figura 3.7: Resposta Espectral do fotodiodo HUV-1100BQ da EG&G Optoelectronics, usado para caracterizar a fonte luminosa usada nesta dissertação.

As medidas de fotocorrente foram feitas com o eletrômetro descrito anteriormente. A fonte de tensão usada foi uma Power Sup PLY/Dnm Emg 18131, conforme o esquema acima.

Antes de se incidir a radiação sobre a amostra, tanto com tensão externa aplicada ou não, anotava-se inicialmente a corrente que estava circulando pelo sistema. A fotocorrente propriamente dita foi obtida pela subtração deste valor inicial do valor da corrente medida com incidência de radiação.

4 - RESULTADOS

4.1. - Características do TO e Alterações em Sua Produção

O primeiro objetivo a ser conseguido ao se iniciar o presente trabalho foi o de aperfeiçoar a produção de TO, bem como melhorar a qualidade dos filmes produzidos. A primeira mudança realizada foi aumentar o tamanho do forno onde se faz a deposição do vapor do cloreto estanhoso, para que se pudesse usar uma resistência maior (25Ω ao invés de 18Ω). Uma vez aumentada a resistência do forno pode-se chegar a temperatura desejada (550°C) num intervalo de tempo mais curto, fazendo com que a vida útil da resistência aumentasse, bem como diminuísse o consumo de energia elétrica.

A segunda providência foi melhorar o isolamento térmico dos fornos. Este isolamento é feito com manta isolante (Kaowool) que era colocada somente em torno da resistência e não entre as espiras como se passou a fazer. Como as perdas de calor diminuíram, diminuiu também o tempo para se chegar a temperatura desejada, aumentando-se por outro lado, a vida útil da resistência. Com essas providências o tempo de produção de um filme de TO passou de duas horas para cinquenta minutos e a vida útil da resistência passou de quinze dias para quatro meses, em média.

O cloreto estanhoso a ser evaporado era colocado dentro de um tubo de ensaio de vidro que, por sua vez, era colocado dentro do forno. Como a temperatura de evaporação é muito alta, os vidros após duas ou três evaporações estavam inutilizados. Para se resolver este problema, trocou-se os tubos de ensaio de vidro por tubos de ensaio de quartzo.

O grande problema na produção de filmes de TO é a umidade. Caso haja umidade no tubo por onde passa o fluxo de ar, responsável por levar o vapor de cloreto estanhoso até o forno onde o mesmo se depositava, produzindo o filme de TO, o processo não se completa.

Sendo o cloreto estanhoso hidróscopico, em dias muito úmidos se faz necessário derretê-lo, a 110°C , resfriá-lo, triturá-lo para que fique em forma de pó e somente depois disto, levá-lo ao tubo de ensaio de quartzo para ser evaporado.

4.1.1. – Espessura

Como foi dito anteriormente, o tempo de deposição do vapor de cloreto estanhoso sobre a lamínula de vidro a 550⁰C, foi mantido constante durante este trabalho, em 90 segundos. O que se variou foi o tempo de evaporação do cloreto estanhoso. Mudando-se este tempo de evaporação, mantendo o tempo de deposição constante, obtém-se filmes de diversas espessuras, cuja tabela é mostrada abaixo:

Espessura (nm)	Tempo de evaporação (s)
101,1 ± 9,39	60
135,9 ± 10,51	80
193,1 ± 20,23	95
257,2 ± 12,27	105

Tabela 4.1: Relação entre a espessura dos filmes de TO e o tempo de evaporação do cloreto estanhoso.

4.1.2. – Rugosidade dos filmes de TO

A maior dificuldade com que se deparava ao se fazer dispositivos tendo o TO como um dos eletrodos e sendo a camada polimérica inferior a 200 nm era a irregularidade do mesmo. O filme de TO, logo após sua produção apresenta picos de até 180 nm e vales de até 100nm. Essa irregularidade era responsável por curto-circuitos no momento das medidas elétricas e ao mesmo tempo não permitia que o filme ficasse uniforme. Os picos furavam a camada polimérica e os vales retinham grandes quantidades de polímero. A solução encontrada foi polir o filme de TO com pasta de diamante, conforme colocado anteriormente. A grandeza escolhida para se controlar as mudanças nestas irregularidades

foi a rugosidade R_a , definida anteriormente. Na sequência coloca-se uma tabela com os valores da rugosidade (R_a) antes e depois do polimento.

Espessura (nm)	R_a . (sem polimento) (nm)	R_a com polimento (nm)
$101,1 \pm 9,39$	$3,82 \pm 1,21$	$1,22 \pm 0,73$
$135,9 \pm 10,51$	$4,49 \pm 2,13$	$1,96 \pm 0,57$
$193,1 \pm 20,23$	$6,89 \pm 3,42$	$2,42 \pm 0,97$
$257,2 \pm 12,27$	$7,98 \pm 3,85$	$3,29 \pm 1,31$

Tabela 4.2: Relação entre espessura e rugosidade, antes e depois do polimento.

4.1.3 – Resistividade

As medidas de resistência elétrica dos filmes de TO foram feitas pelo método de quatro pontas, descrito anteriormente. Os valores da resistividade e de R_s , definida em capítulo anterior, são colocadas na tabela 4.3. Os valores para R_s foram obtidos dividindo-se o valor médio da resistividade pelo valor médio da espessura.

Espessura (nm)	Resistividade ($10^{-5} \cdot \Omega \cdot m$)	R_s (Ω/\square)
$101,1 \pm 9,39$	$3,14 \pm 0,31$	314,1
$135,9 \pm 10,51$	$2,79 \pm 0,42$	202,5
$193,1 \pm 20,23$	$3,07 \pm 0,27$	157,5
$257,2 \pm 12,27$	$2,71 \pm 0,34$	103,5

Tabela 4.3: Valores de resistividade e R_s para filmes de TO de diversas espessuras. O valor de R_s foi obtido dividindo-se o valor médio da resistividade pelo valor médio da espessura.

Não foi observada variação significativa na resistividade dos filmes de TO em relação ao tempo. Medidas de resistência pelo método de quatro pontas foram feitas com amostras de TO expostas ao ambiente de laboratório por 15, 30 e 45 dias e estas tiveram o mesmo valor de resistividade dos filmes cujas medidas foram feitas imediatamente após sua produção.

4.1.4 – Transmitância

O espectro de transmitância dos filmes de TO é apresentado na sequência. Pode-se notar que a transmitância dos filmes de TO usados neste trabalho é superior a 90%, para comprimentos de onda maiores que 400 nm, comprovando o seu potencial para uso como eletrodo transparente. A faixa de comprimentos de onda usados na obtenção do mesmo vai de 350 nm a 800nm sendo essa limitação imposta pelo aparelho.

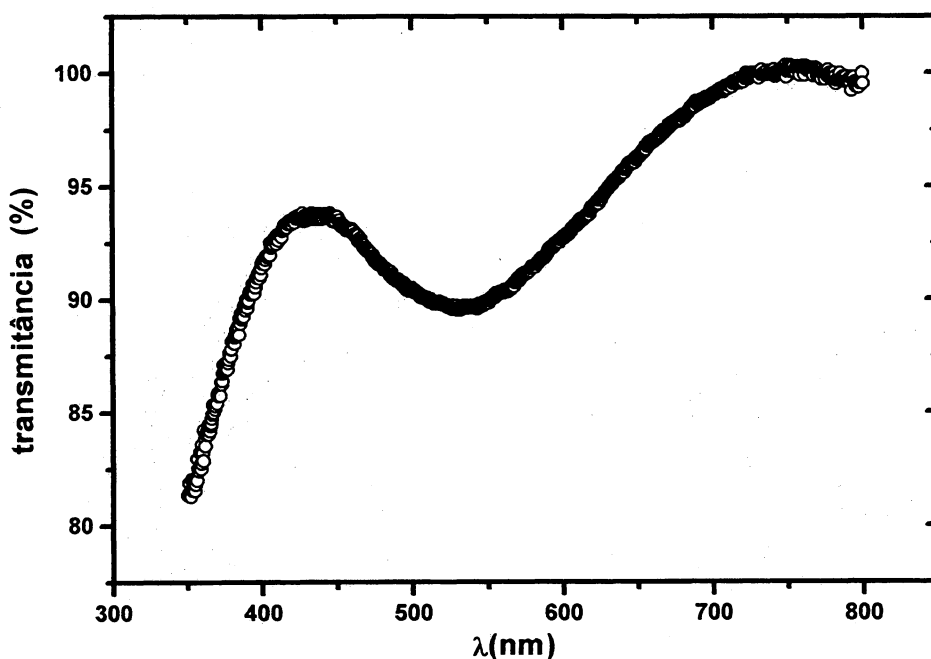


Figura 4.1 : Espectro de transmitância de um filme de TO, com espessura de 190 nm.

4.2 – Características dos Dispositivos Feitos com PPV

Neste trabalho foi usado apenas uma espessura para filmes de PPV. Isto se deve ao fato de que, quando se usava uma espessura menor o dispositivo apresentava curto-circuitos. Esses curto-circuitos se devem aos picos do filme de TO que furavam o filme ou no momento da conversão do precursor do PPV, ou quando se evaporava o segundo contato sobre o filme. Sendo este contato um metal de alto ponto de fusão como o paládio, por exemplo, parte do filme de PPV era danificado, por causa das altas temperaturas necessárias para evaporar o metal. Desta forma, os picos do filme de TO entravam em contato com o segundo eletrodo.

A espessura usada foi de $161,54 \pm 10,9$ nm, tendo com substrato uma lamínula de vidro. A concentração do precursor do PPV usado foi de 37 mg/mL.

Na figura 4.2 é colocado o espectro de absorbância dos filmes de PPV, usados neste trabalho.

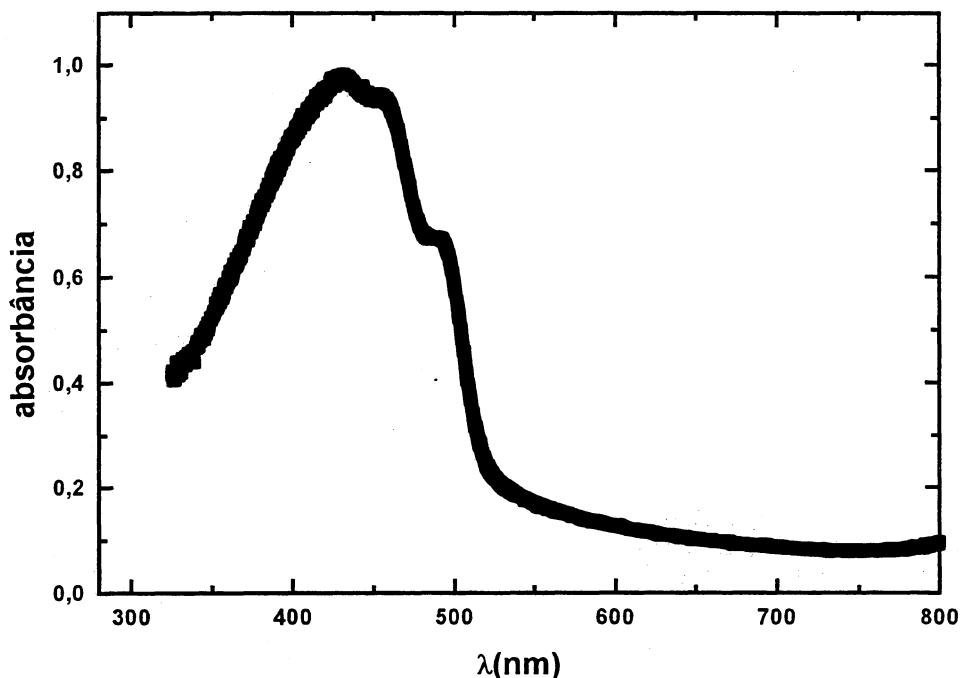


Figura4. 2: Espectro de absorbância do PPV, usado neste trabalho.

Os dispositivos feitos com PPV têm estrutura sanduíche, TO/PPV/Metal. Os contatos metálicos usados nestes dispositivos foram o alumínio e o paládio. Não se conseguiu fazer dispositivos usando níquel.

O motivo de se tentar fazer dispositivos usando o Níquel está na diferença entre a função trabalho do TO ($\approx 4,3$ eV)^[68] e a função trabalho do Níquel ($\approx 5,15$ eV)^[68]. Essa diferença criaria um campo elétrico interno maior do que quando se usa como segundo contato o Alumínio, que tem função trabalho menor ($\approx 4,4$ eV)^[68]. Esse campo elétrico interno sendo maior facilitaria a dissociação de éxcitons criados pela incidência de radiação. Como não se conseguiu fazer dispositivos com níquel, pois todos apresentavam curto-circuitos, optou-se pelo paládio, que tem função trabalho semelhante ao do níquel ($\approx 5,12$ eV)^[68].

4.3 Características dos Dispositivos Feitos com PMET

Os dispositivos feitos usando PMET tiveram também a estrutura sanduíche, TO/PMET/Metal. Os eletrodos metálicos usados foram alumínio e níquel. A escolha do níquel se deve não somente ao valor de sua função trabalho mas, também pela estabilidade apresentada por este material, frente às condições ambientes e por não se infiltrar no interior do polímero. Outros materiais que têm função trabalho com valor próximo a do níquel, como o ouro, apresentam problemas de infiltração no filme polimérico. O paládio apresenta problemas de aderência sobre o filme. O simples contato com uma pinça metálica é capaz de removê-lo do filme polimérico.

Os filmes de PMET, devido ao modo que são produzidos, não se formam sobre vidro de tal modo que, as medidas de espessura foram feitas com PMET sobre um filme de TO.

Foram usados filmes com diversas espessuras neste trabalho. Na tabela 4.4 são colocadas as densidades de carga usadas na produção dos filmes de PMET e as respectivas espessuras. Na figura 4.3 estes valores aparecem na forma de gráfico, onde pode-se

observar um comportamento aproximadamente linear entre densidade de carga usada e a espessura obtida do filme de PMET.

Densidade de Carga ($\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Espessura (nm)
50	$119,8 \pm 12,7$
100	$168,1 \pm 12,5$
150	$186,7 \pm 20,7$
200	$285,6 \pm 35,2$
250	$358,1 \pm 14,5$
300	$395,1 \pm 13,8$

Tabela 4.4: Relação entre densidade de carga e espessura do filme para o PMET

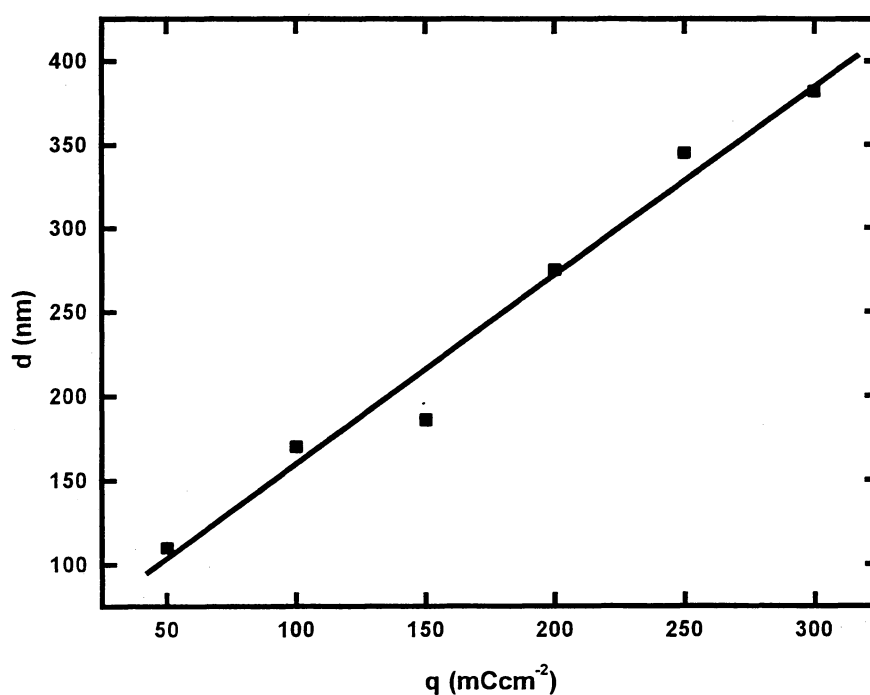


Figura 4.3: Relação linear entre a densidade de carga e a espessura do filme. A linha contínua indica a reta ajustada.

O espectro de absorbância do PMET é mostrado na figura 4.4 ^[4]. Este espectro nos mostra que a absorção do PMET na região visível do espectro solar é grande, viabilizando por isso, pesquisas no sentido de se usar o PMET em células solares.

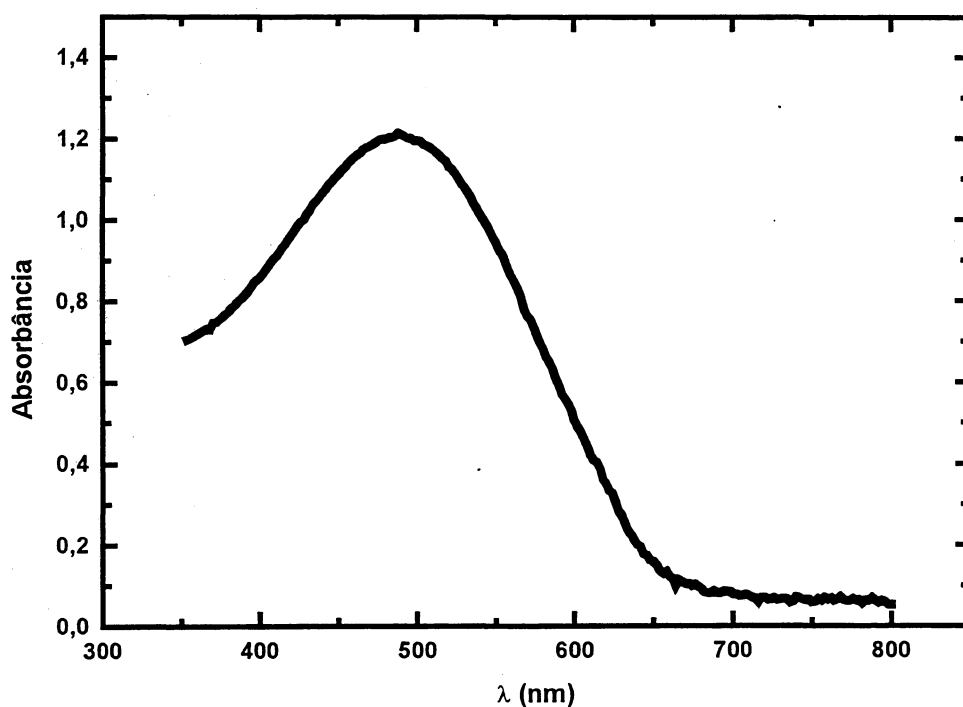


Figura 4.4: Espectro de absorbância do PMET^[4].

Os dispositivos TO/PMET/Al e TO/PMET/Ni apresentaram comportamentos diferentes no que se refere as suas características elétricas. Abaixo colocamos os diversos gráficos usados na caracterização destes dispositivos.

A figura 4.5 mostra o gráfico $I(V)$, em escala logarítmica, para o dispositivo TO/PMET/Ni, para se verificar se a corrente é limitada por carga espacial, de acordo com o item 2.2.3. A espessura do filme de PMET foi de aproximadamente 382 nm. O coeficiente angular para o ajuste do primeiro gráfico foi aproximadamente igual a 2.

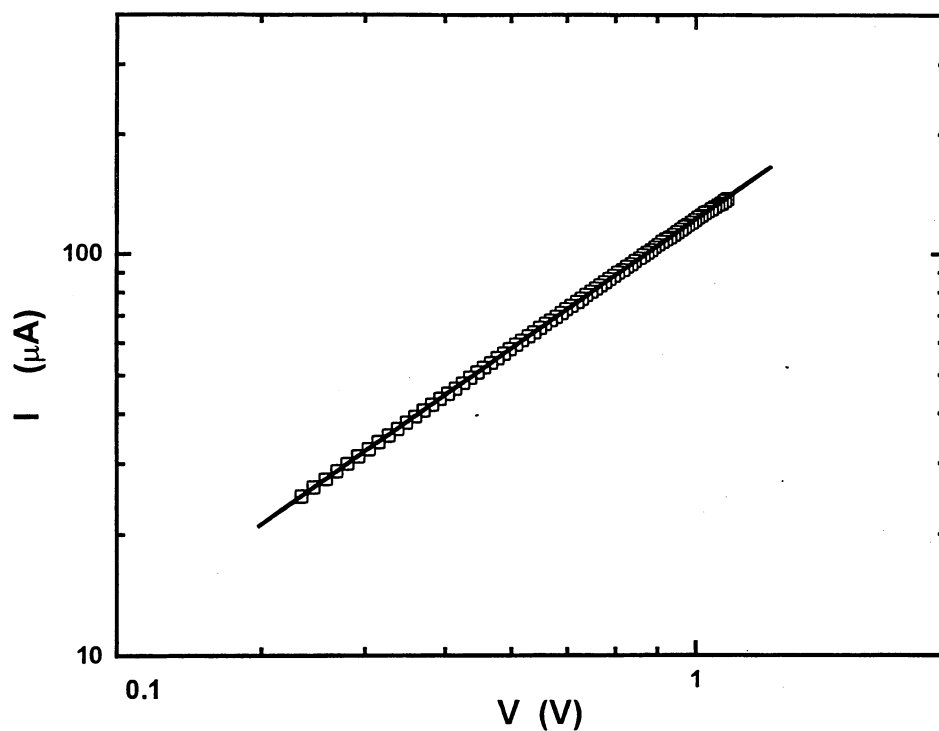


Figura 4.5: Gráfico $I(V)$, em escala logarítmica, para o dispositivo TO/PMET/Ni, sendo a espessura do filme 382 nm. A área ativa do dispositivo foi de 2 mm^2 .

Na figura 4.6 tem-se o gráfico $I(d)$, em escala logarítmica, para o dispositivo TO/PMET/Ni. O modelo de corrente limitada por carga espacial relaciona a variação da corrente elétrica com a voltagem aplicada e com a variação da espessura. Portanto, para se concluir que o processo seja o de corrente limitada por carga espacial, tem-se que fazer também, a análise da variação da corrente com a espessura. Este gráfico relaciona a variação da corrente elétrica com a variação da espessura do filme de PMET, para uma voltagem constante. A voltagem constante usada foi de 1 V. O coeficiente angular da reta ajustada foi aproximadamente igual a -3 .

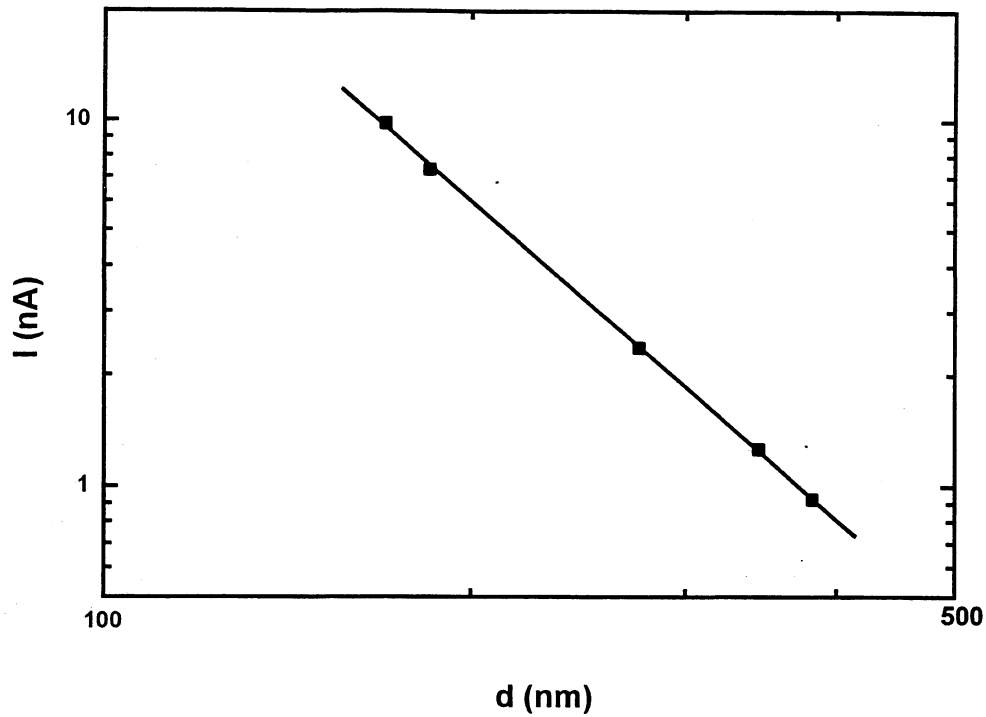


Figura 4.6: Gráfico $I(d)$ para o dispositivo TO/PMET/Ni, sendo a voltagem mantida em um valor constante de 1 V. A área ativa do dispositivo foi de 2 mm^2 .

Foi possível também calcular a mobilidade efetiva de portadores para o PMET neste dispositivo. Para tal, baseou-se na equação 2.12. Ajustou-se o gráfico $I(V)$, a uma equação do tipo $\alpha x^2 + c$, sendo o valor do coeficiente α foi igualado a $\frac{9}{8} \frac{\epsilon \mu_{eff}}{d^3}$ onde assumiu-se $\epsilon = 3\epsilon_0$. O valor da mobilidade efetiva encontrado foi $\mu_{eff} = (4,2 \pm 0,4) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V.s}$.

As curvas $I(V)$ e $I(d)$ dos dispositivos com alumínio não se ajustaram a uma reta como os gráficos dos dispositivos com níquel. Na sequência são colocados gráficos feitos a partir de dados experimentais, para se testar se o comportamento do dispositivo se ajustava de acordo com a teoria de injeção termiônica, de acordo com o item 2.2.2.

Na figura 4.7 temos o gráfico $\ln(I.V^{-1})$ versus $V^{1/2}$, mantendo-se a espessura constante num valor de aproximadamente 180 nm, numa temperatura também constante de 300K. A área ativa do dispositivo foi de 2 mm².

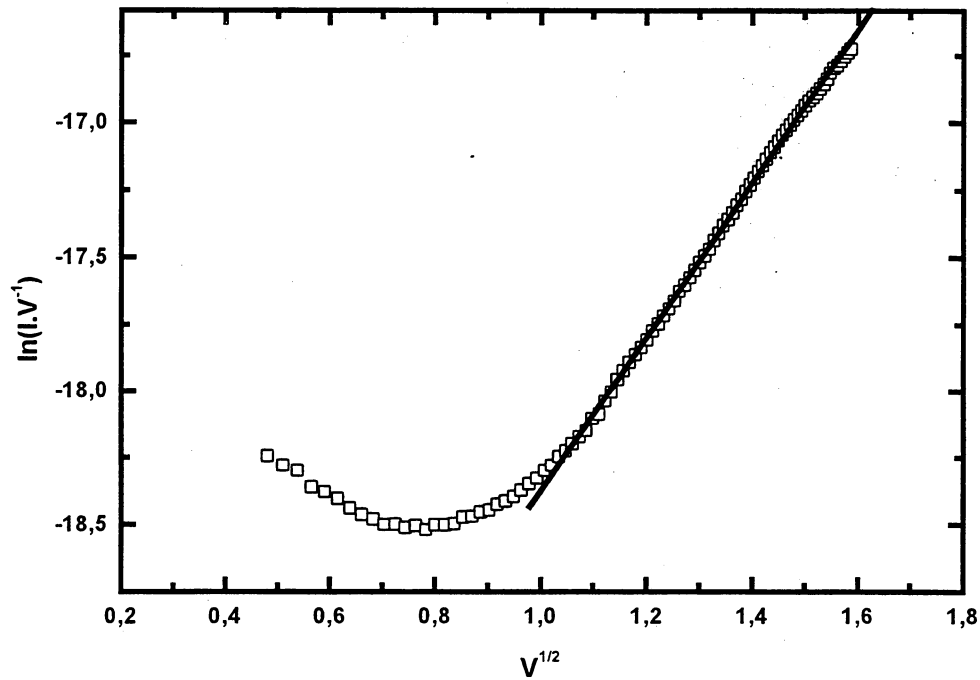


Figura 4.7: Gráfico $\ln(I.V^{-1})$ versus $V^{1/2}$ para dispositivo TO/PMET/Al, sendo a espessura do filme de PMET 180 nm e a temperatura mantida em 300 K. Área ativa do dispositivo 2 mm²

Na figura 4.8 tem-se o gráfico $\ln(jd)$ versus $d^{1/2}$, para o dispositivo TO/PMET/Al, mantendo-se a voltagem constante de 1 V e a temperatura de 300 K. A área ativa do dispositivo foi de 2 mm².

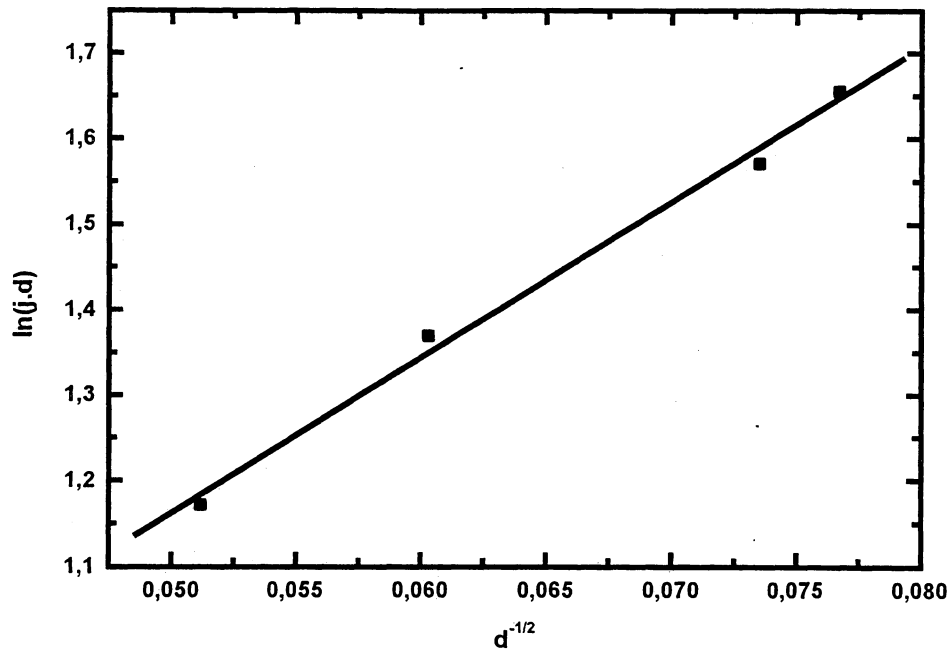


Figura 4.8: Gráfico $\ln(j.d)$ versus $d^{1/2}$ para o dispositivo TO/PMET/Al, mantendo-se a voltagem constante de 1 V e uma temperatura constante de 300 K. A área ativa do dispositivo foi de 2 mm².

Por último, foi analisado o comportamento da corrente frente a variação de temperatura. Esta análise é feita através do gráfico $\ln(I)$ versus T^{-1} , onde T é a temperatura absoluta. Este gráfico aparece na figura 4.9, onde manteve-se a voltagem constante de 1 V e uma espessura de 275 nm. A área ativa do dispositivo foi de 2 mm².

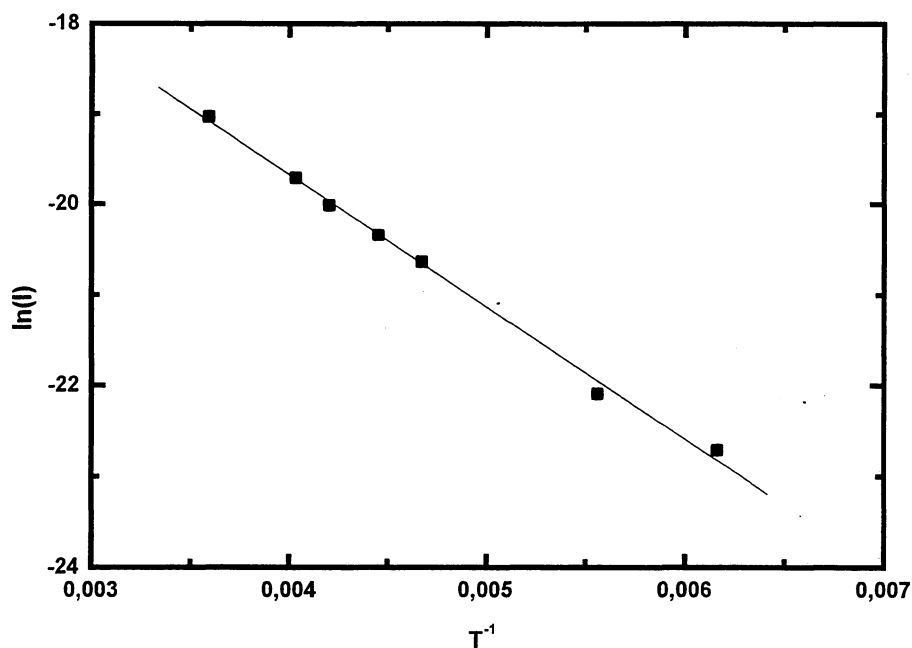


Figura 4.9: Gráfico $\ln(I)$ versus T^{-1} para dispositivo TO/PMET/Al. Espessura do filme de PMET 275 nm e voltagem mantida em 1 V. Área ativa do contato 2 mm².

4.4 – Medidas de Fotocorrente

A fotocorrente em dispositivos poliméricos é bastante pequena em relação aos dispositivos similares feitos com materiais inorgânicos^[69]. Necessita-se por isso, antes de tudo, de uma fonte luminosa que tenha grande potência. Geralmente, se usam fontes de Xenônio com 150 W de potência^{[64] [70]}. A fonte usada neste trabalho foi uma lâmpada de tungstênio com 30 W de potência. O que se obteve foi a relação entre a fotocorrente observada e a irradiância da fonte para vários dispositivos, de tal modo que, se pode comparar a sensibilidade dos mesmos, um em relação aos outros.

O primeiro gráfico, colocado abaixo, é a irradiância da fonte, nas condições em que foram feitas as medidas com os diversos dispositivos deste trabalho. Os dados foram

obtidos com um fotodiodo comercial, conforme explicado anteriormente, colocado na mesma posição em que ficaram os dispositivos no momento das medidas.

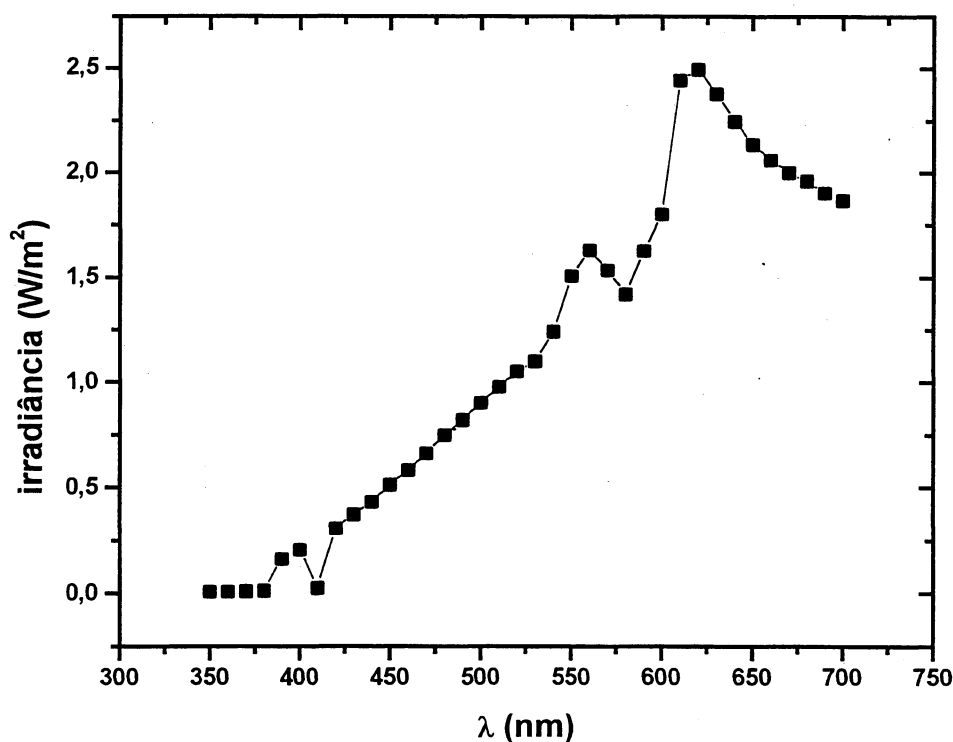


Figura 4.10: Irradiância espectral da fonte no local onde foram colocados os dispositivos no momento das medidas.

Para se obter os gráficos que comparam os resultados entre os vários dispositivos, divide-se o valor da fotocorrente medida pela irradiância da fonte. Com isso, podemos comparar o desempenho dos dispositivos no intervalo de comprimentos de onda usados.

A seguir, são colocados os gráficos para o dispositivo TO/PPV/Pd, sem voltagem aplicada ao dispositivo e com diversas voltagens aplicadas.

Tais dispositivos feitos com PPV apresentam uma fotocorrente muito pequena de tal modo que, nas condições nas quais os experimentos foram feitos, não foi possível detectar

variação de fotocorrente em dispositivo TO/PPV/Al . Quanto ao dispositivo TO/PPV/Pd a variação percebida foi muito pequena.

Os experimentos feitos com voltagem externa aplicada foram montados de tal modo, que o TO era sempre mantido positivo.

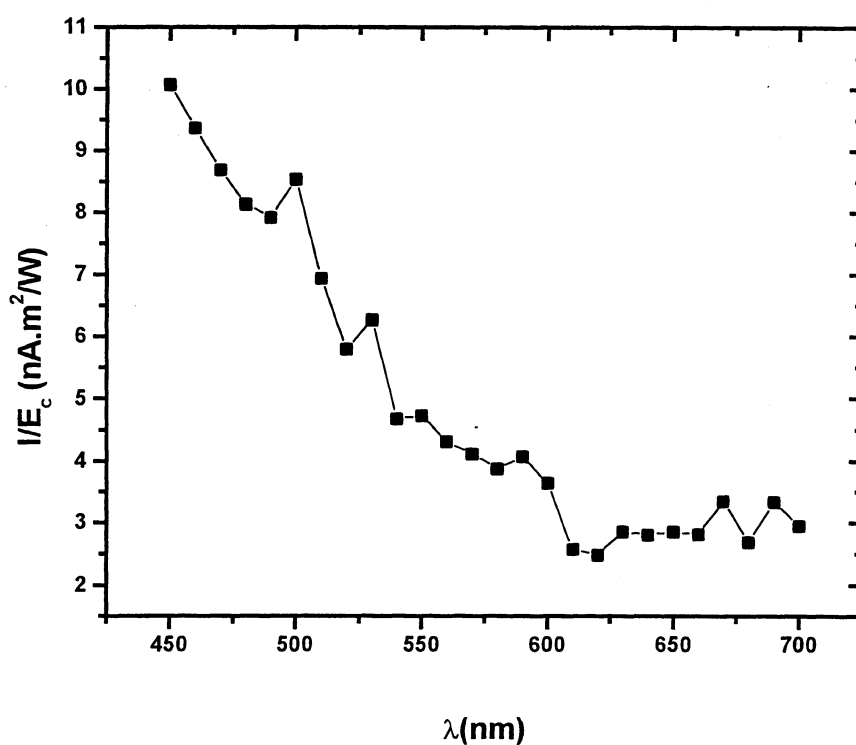


Figura 4.11: Espectro da relação entre fotocorrente e irradiância para dispositivo TO/PPV/Pd, sem voltagem externa aplicada. I é a fotocorrente detectada e E_e a irradiância espectral da fonte. Espessura do filme de PPV 160 nm. Área ativa do dispositivo 2 mm².

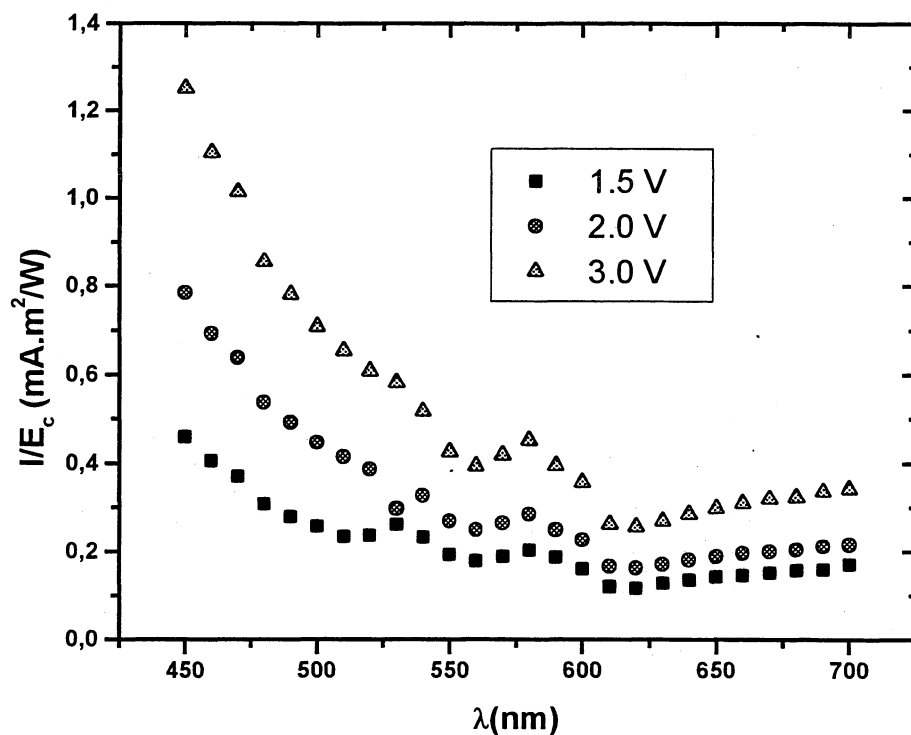


Figura 4.12: Espectro da relação entre fotocorrente e irradiância para dispositivo TO/PPV/Pd, com várias voltagens aplicadas. I é a fotocorrente detectada e E_e a irradiância espectral. Espessura do filme de PPV 160 nm. Área ativa do dispositivo 2 mm². TO positivamente polarizado.

Pode-se notar que o rendimento do dispositivo aumenta com a aplicação de uma tensão externa. Note-se também a diferença na forma da curva quando aplicada tensão externa e quando o experimento é feito sem tensão externa.

Na sequência coloca-se os gráficos análogos para o dispositivo TO/PMET/Al. A espessura do filme de PMET usado foi de 170 nm.

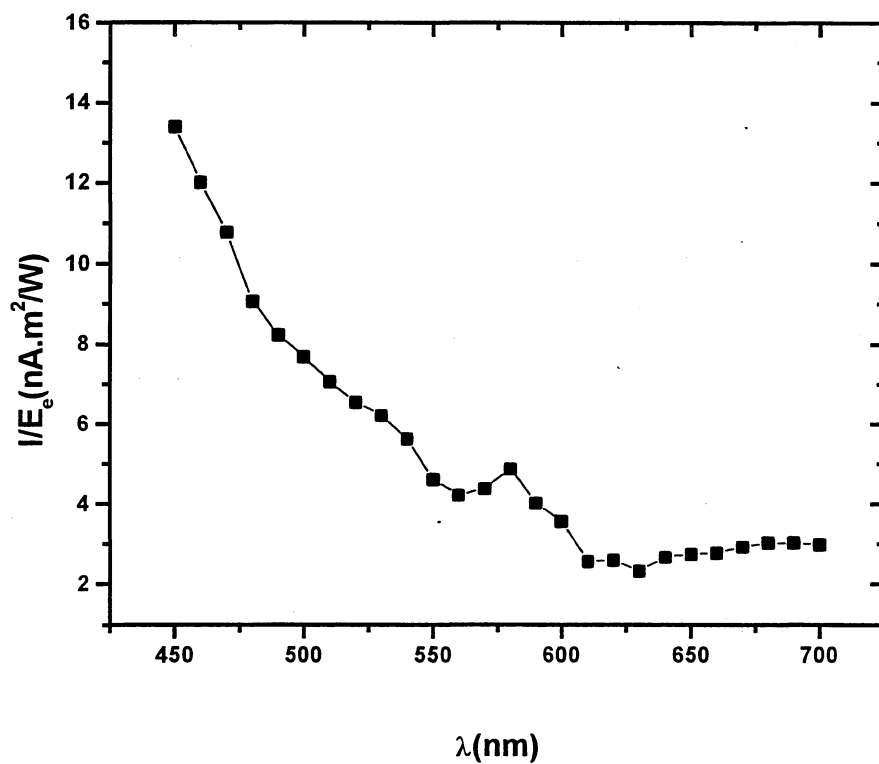


Figura 4.13: Espectro da relação entre fotocorrente e irradiância da fonte para dispositivo TO/PMET/Al, sem voltagem externa aplicada. I é a fotocorrente detectada e E_e a irradiância espectral da fonte. Espessura do filme de PMET 170 nm. Área ativa do contato 2 mm².

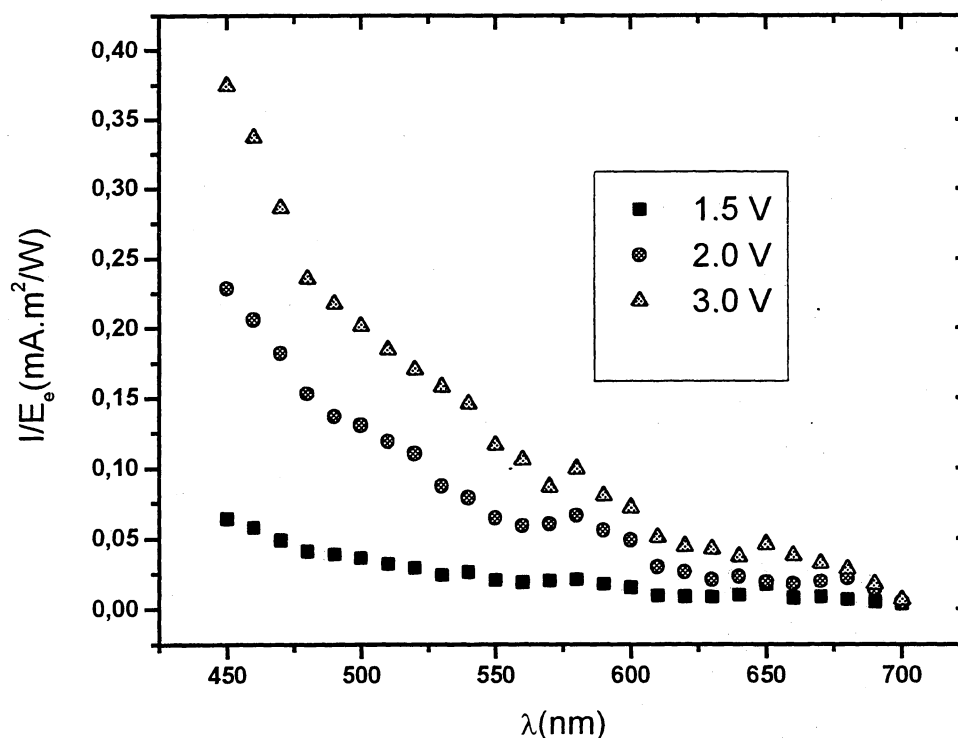


Figura 4.14: Espectro da relação entre fotocorrente e irradiância da fonte para dispositivo TO/PMET/Al, com voltagem externa aplicada. I é a fotocorrente detectada e E_e a irradiância espectral da fonte. A espessura usada do filme de PMET foi de 170 nm. Área ativa do dispositivo 2 mm². TO positivamente polarizado.

Com relação aos gráficos similares para dispositivos TO/PPV/Pd, nota-se que sem voltagem externa aplicada, o gráfico para o dispositivo TO/PMET/Al apresenta comportamento mais regular. Com relação ao gráfico com voltagens externas aplicadas, nota-se que o rendimento do dispositivo TO/PPV/Pd é maior do que o dispositivo TO/PMET/Al submetido às mesmas condições.

Na sequência são colocados os gráficos para os dispositivos TO/PMET/Ni.

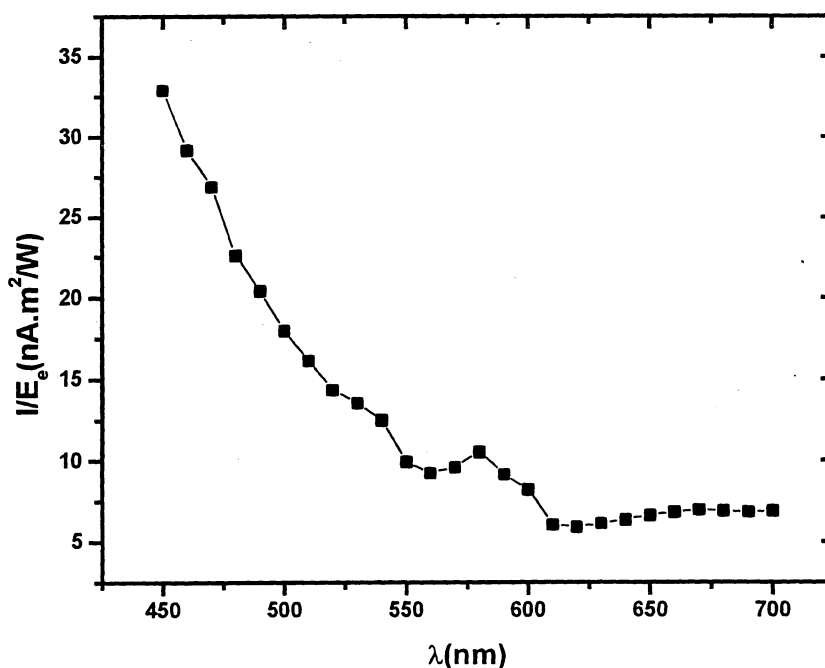


Figura 4.15: Espectro da relação entre fotocorrente e irradiância da fonte para dispositivo TO/PMET/Ni, sem voltagem aplicada. I é a fotocorrente detectada e E_e a irradiância espectral da fonte. Espessura do filme de PMET usado 170 nm. Área ativa do dispositivo 2 mm². TO positivamente polarizado.

Comparando com os dois gráficos anteriores, para dispositivos submetidos às mesmas condições, o dispositivo TO/PMET/Ni apresentou melhor resultado.

Por fim, é colocado o gráfico para o dispositivo TO/PMET/Ni com várias voltagens aplicadas.

Nota-se também que o rendimento para tal dispositivo sob voltagens externas aplicadas é bem maior do que para os demais dispositivos investigados neste trabalho.

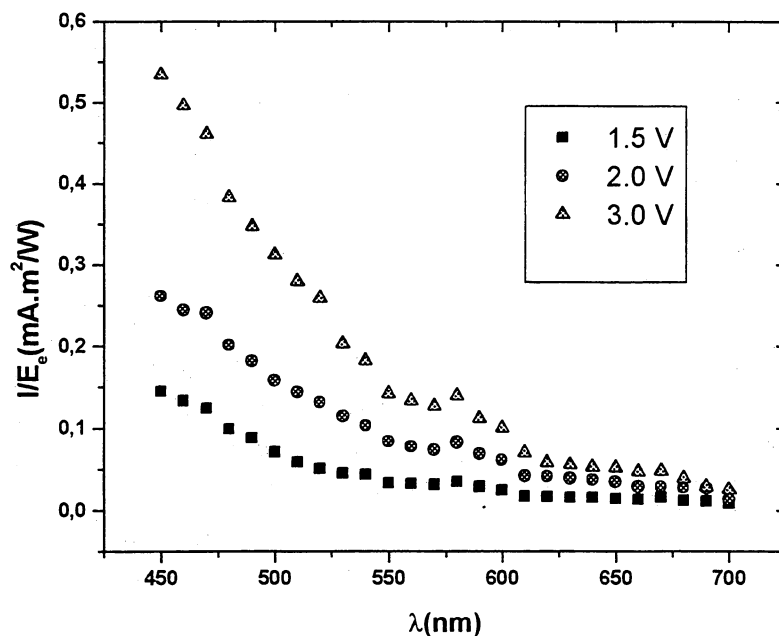


Figura 4.16: Espectro da relação entre fotocorrente e irradiância da fonte para dispositivo TO/PMET/Ni, com tensões externas aplicadas. I a fotocorrente detectada e E_e a irradiância espectral da fonte. Espessura do filme de PMET usado 170 nm. Área ativa do dispositivo 2 mm². TO positivamente polarizado.

Para finalizar este capítulo, coloca-se um tabela com as tensões de circuito aberto, V_{oc} , obtidas com os diversos dispositivos feitos neste trabalho. Entende-se por tensão de circuito aberto, a tensão medida no dispositivo quando o mesmo está sem nenhuma tensão elétrica externa aplicada. É a tensão que este dispositivo forneceria a um circuito externo, caso fosse usado como fonte de tensão.

Essas tensões de circuito aberto foram medidas no escuro.

dispositivo	Espessura do filme (nm)	V _{oc} (V)
TO/PPV/Pd	160	0.052
TO/PMET/Al	180	0.050
TO/PMET/Ni	180	0.056

Tabela 5: Voltagens de circuito aberto obtidas com os vários dispositivos feitos neste trabalho. As voltagens de circuito aberto foram medidas no escuro.

5- DISCUSSÃO

Neste capítulo são analisados os resultados obtidos no capítulo anterior, iniciando-se com a análise das características dos filmes de TO obtidos neste trabalho e em seguida, passando para a análise dos resultados obtidos com os diversos dispositivos desenvolvidos neste período.

5.1. – Filmes de TO

A justificativa para o uso de TO como eletrodo neste trabalho não se deve simplesmente ao fato deste ser transparente. O contato transparente mais comum usado em dispositivos que usam polímeros como camada ativa é o ITO (óxido de estanho dopado com índio) que apresenta vários problemas que dificultam o seu uso, problemas estes não encontrados quando se usa o TO como eletrodo.

O primeiro problema encontrado quando se usa ITO é a difusão de átomos de índio para dentro do polímero. Esta difusão diminui a eficiência de um dispositivo bem como, diminui seu tempo de vida^{[6][7]}.

O eletrodo de ITO se mostra extremamente sensível à diferença de potencial aplicada sobre o dispositivo. Ou seja, se deteriora quando se aplica uma tensão por muito tempo ou quando se aplica uma tensão muito alta mesmo dentro de um pequeno intervalo de tempo.^[62]

Do ponto de vista de reservas naturais, a quantidade de índio disponível no planeta é bem menor do que a quantidade de estanho^[71]. Além disso, o custo operacional para se produzir um eletrodo de TO é bem menor do que para se produzir um eletrodo de ITO.

Um eletrodo feito com TO se mostra bastante estável diante da ação do tempo, da umidade, do oxigênio presente na atmosfera e diante da incidência de radiação, como pode-se notar pelos resultados mostrados no capítulo anterior. As medidas de resistividade, rugosidade, espessura e transmitância não mostraram variação com o tempo, mesmo em amostras que ficaram expostas às condições ambientes durante quarenta e cinco dias.

Medidas feitas no escuro e depois sob iluminação, de acordo com o descrito no capítulo anterior, no que se refere a resistividade não apresentaram diferenças. O TO é um

semicondutor do tipo n que possui lacuna de energia de 3,6 eV de tal modo que para observarmos variação em suas características diante da radiação temos que ter radiação incidente de energia maior ou igual a este valor, ou seja, $\lambda \leq 350 \text{ nm}$ ^[62]. Em condições ambiente a radiação nesta faixa é pequena, o que torna estes filmes estáveis diante da radiação solar que sobre ele venha a incidir.

Tal comportamento não é apresentado por filmes de ITO. A função trabalho do ITO é fortemente dependente da influência do oxigênio. À medida que o oxigênio atua sobre o filme a função trabalho decresce. Por outro, radiação ultra-violeta produz um aumento em sua função trabalho^[72]. Portanto, o ITO não apresenta a estabilidade desejada diante destes fatores, como ocorre com filmes de TO.

Os filmes de ITO se mostram sensíveis aos solventes orgânicos usados para limpá-los. Quando se limpa o filme de ITO com acetona, nota-se uma diminuição da função trabalho de 4,75 eV para 4,51 eV^[73]. Como foi apresentado neste trabalho, quando da corrosão dos filmes de TO, se usa acetona para tirar a camada de esmalte que foi usada para proteger a área desejada do filme. Não se observou nenhuma alteração nas características do TO após este tratamento com acetona.

Quando se faz filmes de PPV sobre ITO, têm-se ainda uma outra fonte de contaminações, que afetam a qualidade do filme polimérico. O ITO reage com grupos HCl, presentes no precursor tendo como resultado a formação de InCl_3 ^[74]. Observa-se também a presença, nos filmes de PPV, de grupos CO, com ligações simples entre carbono e oxigênio e de grupos CO com ligações duplas entre carbono e oxigênio. Observa-se também a presença de grupos carboxila, OHCO. Isto altera o tamanho de conjugação do polímero^[75].

A vantagem do ITO em relação ao TO é que o ITO apresenta valores de resistividade menores. Um filme de ITO, de 45 nm apresenta resistência de $50 \Omega/\text{cm}^2$ ^[73].

Os filmes de TO usados nos dispositivos foram aqueles com espessura de 190 nm, com resistividade de $3,07 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$. Os filmes com espessura menor apresentaram alta resistividade, o que dificulta o processo tanto de injeção de cargas, quando das medidas elétricas, como o de liberação de cargas para o circuito externo, quando das medidas de

fotocorrente. Quanto menor a resistência do eletrodo mais facilmente a carga gerada no interior do dispositivo pode deixar o mesmo.

Os filmes com 250 nm de espessura, embora tenham menor resistividade do que os filmes com espessura de 190 nm, apresentam uma rugosidade bem maior o que facilita o aparecimento de curto-circuitos nos dispositivos, por causa de furos que este produz na camada polimérica. Outra característica a ser ressaltada é que os filmes com espessura de 250 nm, além de terem rugosidade maior, apresentam pontos brancos em sua superfície. Estes pontos brancos podem ser formados de cloreto estanhoso que não se converteu em TO. Como a espessura do filme é grande vai ocorrer uma diferença de temperatura entre o substrato de vidro e a superfície do filme, de tal modo que, o vapor de cloreto estanhoso que se depositar sobre as camadas mais elevadas do filme de TO não encontra a temperatura suficiente para se converter em TO.

A temperatura do substrato sobre o qual o vapor de cloreto estanhoso é depositado influencia a morfologia do filme. Quando se usa uma temperatura inferior a 550°C, observa-se a formação de estruturas dendríticas na superfície do filme. Isto significa que nesta situação o grau de cristalinidade do filme é pequena havendo predomínio da fase amorfa^[76]. Portanto, além dos pontos brancos observados temos que levar em consideração a formação destas estruturas sobre o filme. Embora, não se possa observar a presença de pontos brancos esta fase amorfa atrapalha o rendimento de um dispositivo pois, quanto maior for a cristalinidade do filme, mais facilmente os portadores de carga se movimentarão em seu interior, facilitando portanto, a injeção e coleta de portadores quando da feitura de medidas.

O processo de polimento usado nos filmes de TO apresentou bons resultados pois, como pode-se ver pela tabela 4.2, a rugosidade diminuiu e os curto-circuitos nos dispositivos deixaram de acontecer. Não foi observado também nenhuma presença de defeitos sobre a superfície do filme, como por exemplo, sulcos devidos ao processo de polimento. Esse processo não teve também nenhuma influência sobre transmitância e a resistividade dos mesmos. Trata-se portanto, de um processo que melhora o rendimento dos dispositivos sem alterar suas características.

A rugosidade R_a dos filmes de ITO, produzidos comercialmente a 300°C, fica em torno de 0,39 nm^[77]. Nos filmes de TO usados neste trabalho, esta rugosidade foi de aproximadamente 0,26 nm.

Tanto no que se refere à resistividade, quanto ao que se refere à transmitância, os filmes de TO usados neste trabalho apresentaram melhores resultados do que os usados em trabalhos anteriores, que se utilizaram da mesma técnica de preparação^[62]. As mudanças que foram feitas não alteraram o método de preparação, simplesmente aperfeiçoaram-no. As alterações que se fizeram necessárias se referiam principalmente as perdas de calor, originadas pelo isolamento térmico deficitário.

Considerando-se estas características, conclui-se que o TO pode ser usado como eletrodo transparente em dispositivos fotodetetores, sendo porém necessário aperfeiçoar ainda mais sua produção para que se obtenha valores de resistividade menores do que os valores atuais.

O grande problema no processo de produção de filmes de TO é a excessiva sensibilidade à umidade. Deve-se secar muito bem os tubos a serem usados no processo como também proteger-se cuidadosamente os tubos por onde passa o jato de ar, responsável por levar o vapor de cloreto estanhoso de um forno ao outro. O próprio cloreto estanhoso é higroscópico de tal forma que é necessário triturá-lo muito bem antes de iniciar o processo de produção do filme de TO. Em certos dias muito úmidos, existe a necessidade de se derreter o mesmo, esperar solidificar e somente depois disto triturá-lo para que o processo se inicie. Sugere-se desenvolver um sistema de secagem do ar a ser injetado no equipamento de CVD.

As perdas de calor nos fornos foram consideravelmente diminuídas usando mantas isolantes, conforme descrito anteriormente. Isto prova-se pelo aumento da vida útil das resistências e a diminuição no tempo de produção dos filmes de TO. Porém, ainda existe a necessidade de se melhorar este isolamento térmico para que o processo se torne ainda mais rápido e menos dispendioso.

5.2 – Esquema para Medidas de Fotocorrente

Este trabalho marca o início da pesquisa em fotodetetores em nosso grupo de pesquisa. Portanto, o presente trabalho visou lançar as bases para futuros trabalhos mais aperfeiçoados na área.

Sendo o início de uma nova etapa e não tendo a disposição aparelhagem mais sofisticada muitos detalhes tiveram que ser improvisados. Para que se possa fazer medidas de fotocorrente em polímeros, a necessidade básica é que se tenha uma fonte de radiação bastante potente, pois a fotocorrente para tais substâncias é bastante pequena. A fonte usada neste trabalho foi uma lâmpada de tungstênio de 30W, ficando a mesma dentro do próprio espectrômetro, não havendo possibilidade de se trocá-la por outra lâmpada mais potente.

Sendo a fonte de uma intensidade bem menor do que o necessário medidas de fotocorrente em dispositivos TO/PPV/Al ficaram prejudicadas, não sendo estes resultados colocados no trabalho pois, ficaram totalmente eclipsados por interferências vindas do ambiente ou pela falta de sensibilidade do aparelho de medidas.

Outro problema é o tipo de fonte usada. Trabalhos análogos a estes usam como fonte lâmpadas de xenônio. A lâmpada usada neste trabalho foi uma lâmpada de tungstênio.

O comportamento da lâmpada de xenônio é mais estável no que se refere às intensidades. Ou seja, a variação da potência de um comprimento de onda para outro não é tão grande quanto numa lâmpada de tungstênio.

O ideal para se obter um espectro de fotocorrente era o uso de uma fonte que tivesse a intensidade constante em todos os comprimentos de onda. Como isso não é possível procura-se usar aquela cujas flutuações na intensidade, dentro do intervalo desejado, sejam as menores possíveis. Por isso é que as fontes de xenônio são usadas preferencialmente neste tipo de experimentos.

O isolamento das amostras no momento das medidas de fotocorrente é ainda o principal problema. Uma solução seria usar um resistor no circuito e se fazer a medida da queda de potencial no resistor ao invés de se medir diretamente a fotocorrente no dispositivo, como se fez neste trabalho. O resistor pode ser colocado facilmente numa

gaiola de Faraday diminuindo as influências do meio ambiente. Porém, as fotocorrentes são muito pequenas por causa da baixa intensidade da fonte, de tal modo que, diante da diferença de potencial no resistor oriunda da fonte de tensão a variação de potencial por causa da incidência de radiação sobre a amostra torna-se extremamente pequena e difícil de ser detectada.

5.3 – Dispositivos Feitos com PPV

A principal dificuldade a ser enfrentada quando se trabalha com PPV é aquela que se refere a conversão do precursor em PPV. A necessidade de se fazer a conversão em atmosfera inerte (vácuo, argônio) se deve ao fato de que o oxigênio é uma das principais contaminações que se incorporam ao PPV^[78]. O oxigênio atua como um centro acceptor de elétrons diminuindo a eficiência de um dispositivo usado como LED, por exemplo. Em fotodiodos o oxigênio provoca um aumento na fotocorrente pois, o oxigênio atuaram como centro dissociadores de éxcitons^[79]. Porém, a quantidade de oxigênio que contamina um filme de PPV depende de quanto tempo o filme ficou exposto às condições ambiente e das condições do ar, como por exemplo, umidade relativa e quantidade de impurezas. Como sabemos, as condições do ambiente, principalmente a umidade relativa, não são controláveis. Variam a cada dia, de tal forma que o ideal é deixar o filme exposto por um período de tempo o mais curto possível, bem como tomar todas as precauções no momento da conversão do precursor do PPV, para que não hajam contaminações com oxigênio.

Embora, o oxigênio incorporado ao PPV aumente a fotocorrente, não podemos controlar as condições do ambiente do laboratório para que se possa reproduzir todas as características da fabricação de um dispositivo. O ideal é se fazer toda a preparação de um dispositivo feito com PPV em vácuo, em nenhum momento deixando-o exposto ao ar, sendo as medidas posteriores feitas o mais rápido possível.

Um dos momentos críticos na preparação de um dispositivo usando PPV é quando se colam os fios metálicos aos contatos, para que se possam fazer as medidas. O primeiro problema é que se deixe cair cola sobre o filme polimérico. A cola pode mudar as propriedades do filme de tal modo que os resultados não são confiáveis. Outro problema é

que se necessita esperar pelo menos trinta minutos para que a cola esteja seca. Neste período, o filme fica exposto ao ar.

Uma das soluções propostas foi usar substratos de vidro mais grosso. Desta forma, as garras metálicas seriam conectadas diretamente sobre o contato metálico no momento das medidas, não sendo necessário colar fios metálicos. Porém, os vidros mais grossos de que dispomos atualmente no laboratório aumentam consideravelmente a rugosidade do filme de TO pois, o vidro apresenta-se bastante irregular, ondulado.

Quando se incide luz sobre o PPV, duplas ligações são quebradas e se isto ocorre em presença de oxigênio acontece a formação de grupos $\text{CO}^{[80]}$. Estes grupos atuam como dissociadores de éxcitons aumentando também a fotocorrente em dispositivos feitos com PPV. Porém, não existe como controlar esta variação na fotocorrente pelos mesmos motivos colocados no parágrafo anterior^[81]. Não basta que um fator aumente a fotocorrente. Além do aumento, tem-se que poder reproduzir os resultados, ou seja, controlar às condições de fabricação do mesmo.

Existe ainda o problema da degradação do filme de PPV pela ação da luz^[80]. Nos experimentos feitos neste trabalho não observou-se a degradação dos filmes de PPV, pois a intensidade da radiação incidente foi pequena seja quando das medidas de fotocorrente, seja quando o dispositivo ficou exposto a luz do laboratório. As lâmpadas usadas na iluminação do laboratório são do tipo Philips TLD – RS 32W/S 83 que tem reduzida emissão no ultra-violeta, o que aumenta a vida útil dos dispositivos.

Quando se tentou medir fotocorrente usando como fonte um laser de argônio observou-se a degradação do filme de PPV após poucos minutos de incidência de radiação. Mesmo para comprimentos de onda grandes o filme não resistiu.

O problema da degradação do PPV frente a uma fonte de radiação intensa é um obstáculo ao uso de dispositivos feitos com PPV como células solares, pois a intensidade de radiação provinda do Sol, na região visível do espectro, é bastante grande.

Coloca-se na sequência o espectro de radiação solar, onde temos a irradiância média do Sol sobre a face da Terra, para ângulos de inclinação entre o ponto onde o Sol se encontra e o horizonte de 60° (691 W/m^2) e de 90° , Sol a pino, (925 W/m^2)^[14]. A irradiância de 1353 W/m^2 é a irradiância sobre a face da Terra caso não houvesse atenuação

da radiação solar pela atmosfera. Coloca-se também o espectro de radiação de um corpo negro a 5800K, para efeitos de comparação.

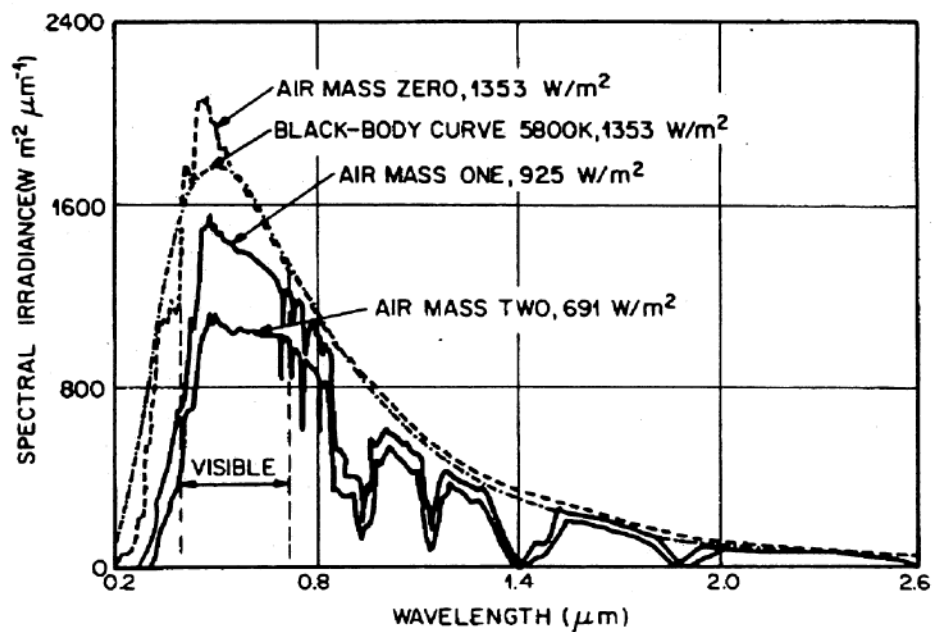


Figura 5.1: Irradiância espectral do Sol sobre a face da Terra, sob vários ângulos de incidência. Os números indicam a irradiância média no intervalo do visível. Para um ângulo de incidência de 60° a irradiância é de 691 W/m^2 ; para o Sol a pino 925 W/m^2 ; sem atenuação da atmosfera seria de 1353 W/m^2 . (“spectral irradiance”= radiância espectral; “wavelength”= comprimento de onda.)^[14].

Pela figura anterior vemos que a irradiância média do Sol sobre a superfície da Terra é bastante grande o que faz do encapsulamento dos dispositivos com PPV uma necessidade básica. Este encapsulamento deveria ter filtros UV que atenuassem a intensidade de radiação incidente sobre o dispositivo. O dispositivo TO/PPV/Pd, embora

tenha mostrado bons resultados se mostrou sensível a intensidade da radiação bem como, ao tempo em que fica submetido a tensão. Ou seja, não se pode deixar muito tempo o dispositivo submetido a tensão externa, pois o mesmo degrada.

Pelos motivos apresentados, o uso de dispositivos com PPV em células solares se torna bastante complicado. O gasto e o trabalho que se terá para se encapsular o dispositivo encarecem o projeto. Além disso, é um dispositivo com vida útil bastante curta. Basta que uma tensão seja aplicada por um intervalo de tempo grande e o mesmo se degrada.

Quanto aos dispositivos TO/PPV/Al as fotocorrentes são da ordem de $\text{pA}^{[69]}$, sem tensão aplicada o que não foi detectado pois, a estrutura montada para as medidas ainda não tem sensibilidade para detectar tais correntes.

Como os experimentos neste trabalho foram feitos em presença do oxigênio, o que foi exposto em parágrafos anteriores deve ser considerado. Medidas de fotocorrente em dispositivos feitos com PPV devem ser feitas o mais rápido possível, e tomando-se o cuidado de se isolar ao máximo o dispositivo, principalmente da luz. O ideal é se fazer tais medidas dentro de um invólucro metálico, negro, no qual se faça vácuo.

O processo de fotogeração de portadores de carga em filmes poliméricos envolve três etapas. Primeiro a criação de um éxciton, par elétron-buraco acoplado, depois a dissociação do mesmo e por fim, o transporte dos portadores originados pela dissociação do éxciton rumo aos eletrodos.

O PPV é um sólido amorfo de tal modo que um portador de carga gerado dentro de um filme não terá a mesma facilidade para sair do filme do que teria se fosse gerada num sólido cristalino. A probabilidade de um portador de carga ficar retirado em armadilhas, originadas por defeitos estruturais por exemplo, é muito grande. Existe ainda a probabilidade de um éxciton decair radioativamente. Quando um par elétron-buraco está no estado de spin singlete, este decai, ou seja, se recombina, de tal modo que a eficiência do dispositivo se reduz.

A primeira providência para melhorar o rendimento de um dispositivo é usar eletrodos cuja diferença entre as funções trabalho sejam grandes. Assim sendo, o campo elétrico interno será maior, facilitando a dissociação de éxcitons e o transporte de portadores de carga aos eletrodos.

O resultado desta providência podemos observar na figura 4.11, onde temos a relação entre irradiância e fotocorrente para o dispositivo TO/PPV/Pd, sem voltagem aplicada. Como foi dito anteriormente, a fotocorrente do dispositivo TO/PPV/Al, sem voltagem aplicada era tão pequena que não foi detectada. Com o aumento da diferença entre as funções trabalho dos eletrodos já se observou fotocorrente, demonstrando que a providência de se aumentar a diferença entre as funções trabalho dos eletrodos produz aumento na fotocorrente.

Note-se porém, que este gráfico não apresenta um comportamento regular como os demais, nas mesmas condições. Pode-se ver picos em algumas regiões. Este comportamento se deve ao fato de que as fotocorrentes são ainda bastante pequenas de tal modo que estes picos são provocados pelo próprio aparelho de medida. Quando se tem fotocorrentes maiores estas irregularidades desaparecem.

O simples aumento na diferença entre as funções trabalho dos eletrodos não é suficiente para se aumentar a fotocorrente de modo considerável^[82]. A próxima providência a ser tomada é a aplicação de tensão externa sobre o dispositivo.

Quando se aplica uma tensão no dispositivo sob iluminação a quantidade de éxcitons dissociada será maior, bem como a quantidade de portadores que atingirão os eletrodos será maior. Isto pode ser observado nos gráficos em que se relacionam irradiância com fotocorrente com tensões aplicadas. À medida que se aumenta a voltagem, a fotocorrente também aumenta.

Na figura 5.2 é colocado o esquema de fotogeração de portadores de cargas em dispositivo com estrutura sanduíche TO/Polímero/Metal.

A variação da intensidade da radiação no interior do polímero, obedece a seguinte relação: $I = I_0 e^{-\alpha x}$, onde I_0 é a intensidade da radiação incidente, x a distância percorrida no interior do filme e α o coeficiente de absorção do polímero^[69].

Baseados na relação acima, considerando-se um valor médio para o coeficiente de absorção igual a $2 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ ^[83], obtêm-se que a distância para que a intensidade se reduza a 50 % da intensidade incidente é de 35 nm.

Como a espessura dos filmes não é menor do que 160 nm e como a radiação incide sobre o contato de TO, a região próxima deste será onde se formarão a maioria dos éxcitons^[69].

A mobilidade dos portadores de carga negativa é bem menor do que a mobilidade de portadores de carga positiva^[84]. Não existe ainda um consenso na literatura a respeito da diferença de mobilidade entre os portadores de carga positiva e negativa. Muitos pesquisadores acreditam que isto se deve ao fato do portador de carga negativa ter uma probabilidade maior de ser retido em alguma armadilha, como por exemplo, em armadilhas originadas por átomos de oxigênio infiltrados no polímero^[85].

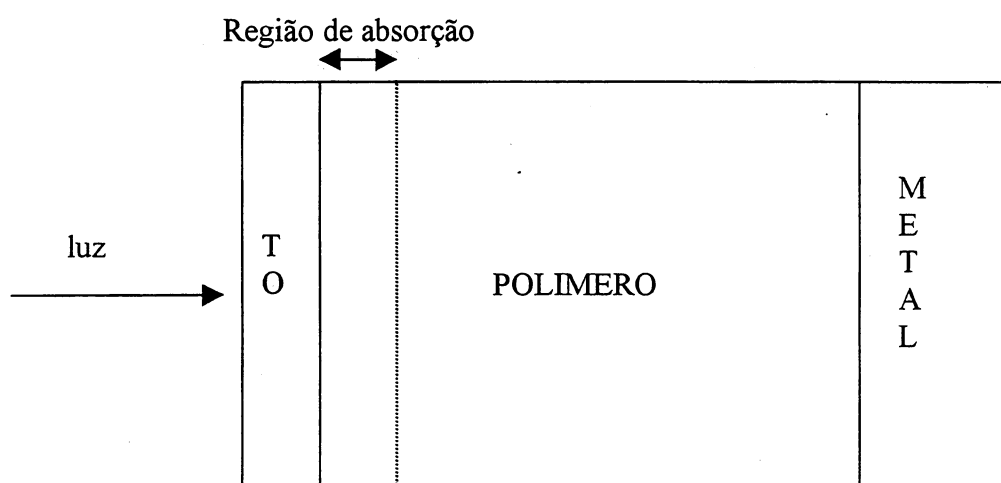


Figura 5. 2: Esquema de geração de fotocorrente onde vê-se a luz incidindo pelo contato transparente de TO, sendo absorvida principalmente na região próxima deste contato.

Existe ainda o fenômeno de auto-armadilhamento. As armadilhas produzem níveis energéticos no interior da lacuna de energia do polímero. Assim sendo, um portador de carga em sua trajetória encontra pontos de menor energia, onde ele fica retido momentaneamente. Esse armadilhamento não se deve a uma possível atração coulumbiana entre o portador de carga e o defeito. Esse deve ao fato de o ponto de armadilhamento ter energias menores.

Como a mobilidade dos portadores é diferente no interior de um polímero é de fundamental importância a escolha de qual eletrodo será mantido positivo durante as medidas. Nos experimentos deste trabalho foi o TO mantido positivamente pois, desta

forma, os portadores de carga negativa teriam um caminho menor a percorrer antes de atingir o eletrodo, diminuindo a possibilidade de se recombinarem durante o trajeto.

Existe ainda geração de éxcitons próximo ao contato metálico, pela reflexão da radiação incidente neste. Porém, os polímeros usados tem espessura maiores do que 160 nm e tem alto valor de coeficiente de absorção, de tal modo que a probabilidade da radiação atingir o eletrodo oposto é bastante reduzida. Caso a radiação consiga atingir o eletrodo oposto e se refletir, os portadores de carga negativa oriundos da dissociação destes éxcitons, bem como aqueles originados no interior do polímero, terão uma probabilidade de chegar ao eletrodo positivo bastante reduzida, de tal forma que, a fotocorrente medida se deve praticamente aos portadores de carga gerados próximos ao eletrodo de TO.

Acredita-se que quanto maior a energia do fóton incidente, ou seja, menor seu comprimento de onda, menor sua penetração^[86]. Isto fará com que os éxcitons sejam originados mais próximos ainda do contato transparente, desde de que a radiação incidente tenha energia maior ou igual a lacuna de energia do polímero. Uma vez dissociados estes éxcitons, os portadores de carga negativa teriam um caminho menor ainda a percorrer para atingir o eletrodo. Assim sendo, para comprimentos de onda menores a fotocorrente apresentaria um aumento.

Considerando-se o índice de refração do ar, n_1 , como sendo $n_1 \approx 1$ e o índice de refração do vidro, n_2 , como sendo $n_2 \approx 1,5$, pode-se calcular as perdas por reflexão quando da incidência perpendicular de radiação sobre o vidro^[87]. Neste caso, a redução na intensidade da radiação será de aproximadamente 4%. Considerando-se na figura 1 a irradiância solar para um ângulo de 90° entre o ponto onde se encontra o Sol e o horizonte, Sol a pino, colocando-se o dispositivo TO/Polímero/Metal de tal modo que a incidência de radiação lhe seja perpendicular, a irradiância sobre o TO, após a radiação ter passado pelo substrato de vidro, será de aproximadamente 870 W/m^2 .

Em tais circunstâncias, considerando-se um comprimento de onda na região de 450 nm, um dispositivo TO/PMET/Pd, forneceria uma fotocorrente de $8 \mu\text{A}$ para cada metro quadrado de filme de PPV.

O processo de fotogeração de cargas em polímeros, conforme foi dito anteriormente, se dá por dissociação de éxcitons. A dissociação ocorre quando o mesmo interage com as interfaces, impurezas, defeitos ou pela ação de campo elétrico externo^[85].

A escolha dos contatos é de suma importância quando da fabricação de um dispositivo. A interação entre eletrodo e filme é um dos setores mais importantes e fascinantes da pesquisa em dispositivos feitos com polímeros. Quando se usa por exemplo, um eletrodo de cálcio, pode-se notar entre o eletrodo e o filme a presença de uma camada de óxido de cálcio^[69], o que altera a barreira de potencial para injeção de cargas e que aumenta o número de éxcitons dissociados quando de medidas de fotocorrente. Quando se usa magnésio este se infiltra no PPV comprometendo o funcionamento do dispositivo^[69]. O ouro também apresenta o comportamento de infiltração dentro do PPV e o alumínio, além de oxidar facilmente, produz ligações químicas com átomos de carbono no PPV^{[69][88]}.

O motivo principal para o uso de níquel nos dispositivos usados como fotodetetores é o aumento na diferença de funções trabalho dos eletrodos, aumentando-se o campo elétrico interno. Porém, a vantagem adicional do níquel é que este se mostra bastante estável. Em outras palavras, não oxida em presença do ar e não se infiltra no filme polimérico.

Em dispositivos feitos com PPV não foi possível o uso do níquel, muito provavelmente devido ao alto ponto de fusão deste metal. As altas temperaturas exigidas para evaporar o níquel danificavam o filme polimérico. O contato usado foi de paládio, que apresenta problemas de adesão. Ou seja, não apresenta tanta estabilidade mecânica quanto o níquel ou alumínio. Um simples toque de uma pinça por exemplo, é suficiente para tirá-lo de cima do filme polimérico.

A área dos contatos sobre o filme polimérico é de extrema importância. Quando se quer fazer fotodetetores existe a necessidade de se aumentar a área ativa do dispositivo tanto para aumentar o número de fótons incidentes no mesmo, como para facilitar a coleta dos portadores de carga que chegam ao eletrodo. Quanto maior a área maior o número de portadores de carga coletados e lançados ao circuito externo. Porém, aumentado-se a área ativa do contato aumenta-se também a probabilidade de acontecerem curto-circuitos, pois aumenta a probabilidade de se encontrar defeitos sobre o filme, como por exemplo, pontos onde não se depositou muito filme, ou pontos onde o TO é mais rugoso.

Os resultados deste trabalho confirmam a influência do campo elétrico na dissociação de éxcitons. Mesmo quando se usa substâncias com resposta baixa como o PPV, notou-se que a aplicação de voltagem externa aumenta sensivelmente o desempenho do dispositivo.

5.4 – Dispositivos Feitos com PMET

Como analisado em parágrafos anteriores, polímeros como o PPV tem a sua aplicação para fins práticos bastante complicada pela excessiva sensibilidade às condições ambientais, à voltagens aplicadas e até mesmo diante da intensidade de radiação que sobre ele incida. A tendência natural da pesquisa é o desenvolvimento e uso de substâncias mais estáveis e que apresentem melhores resultados.

A estabilidade desejada é apresentada pelos politiofenos. Estes polímeros, tanto dopados como não dopados, apresentam grande estabilidade diante da umidade e do oxigênio^[2]. Além disso, pode-se fazer facilmente substituições em sua estrutura, ou seja, anexar-se radicais em sua estrutura, alterando-se suas características. Quando estes radicais são grandes, como no caso do poli(3-hexiltiofeno), a interação entre as cadeias diminui, aumentando-se a solubilidade e diminuindo-se a condutividade^[89]. No caso do poli(3-metiltiofeno) temos uma condutividade bem maior^[2]. Enfim, trata-se de polímeros estáveis que permitem que alterações em suas estruturas e conseqüentemente, em suas propriedades, sejam feitas facilmente. O polímero usado neste trabalho foi o poli(3-metiltiofeno).

Dispositivos feitos com PMET geralmente usam como eletrodo transparente o ITO^[63]. Neste trabalho se propôs fazer estes dispositivos sobre TO e usando como segundo contato metálico, metais com grande função trabalho como o níquel.

O razão do uso de metais com função trabalho maior, como já foi dito anteriormente, se deve ao fato de se aumentar o campo elétrico interno devido à diferença entre as funções trabalho dos eletrodos. Esse aumento no campo elétrico interno do dispositivo auxilia a dissociação de éxcitons, bem como o transporte dos portadores de carga no interior do filme polimérico.

Sendo um trabalho pioneiro, iniciou-se com a caracterização das propriedades elétricas do PMET sobre TO.

A caracterização inicia-se com a montagem do esquema de energia para os contatos metálicos usados e o PMET, desprezando-se qualquer transferência de carga através da interface. Ou seja, qual a posição, em termos de energia, que os contatos ocuparão em relação ao PMET. Este esquema, que é mostrado na figura 5.3, se mostra bastante útil pelo fato de podermos, através dele prever as características do dispositivo.

Para o PMET, o valor da energia para o nível ocupado mais alto na banda de valência é de aproximadamente 4,5 eV e o valor da energia para o nível mais baixo desocupado na banda de condução é de 2,6 eV^[4]. Considerando-se estes valores o valor para a lacuna de energia para o PMET é de aproximadamente 1,9 eV.

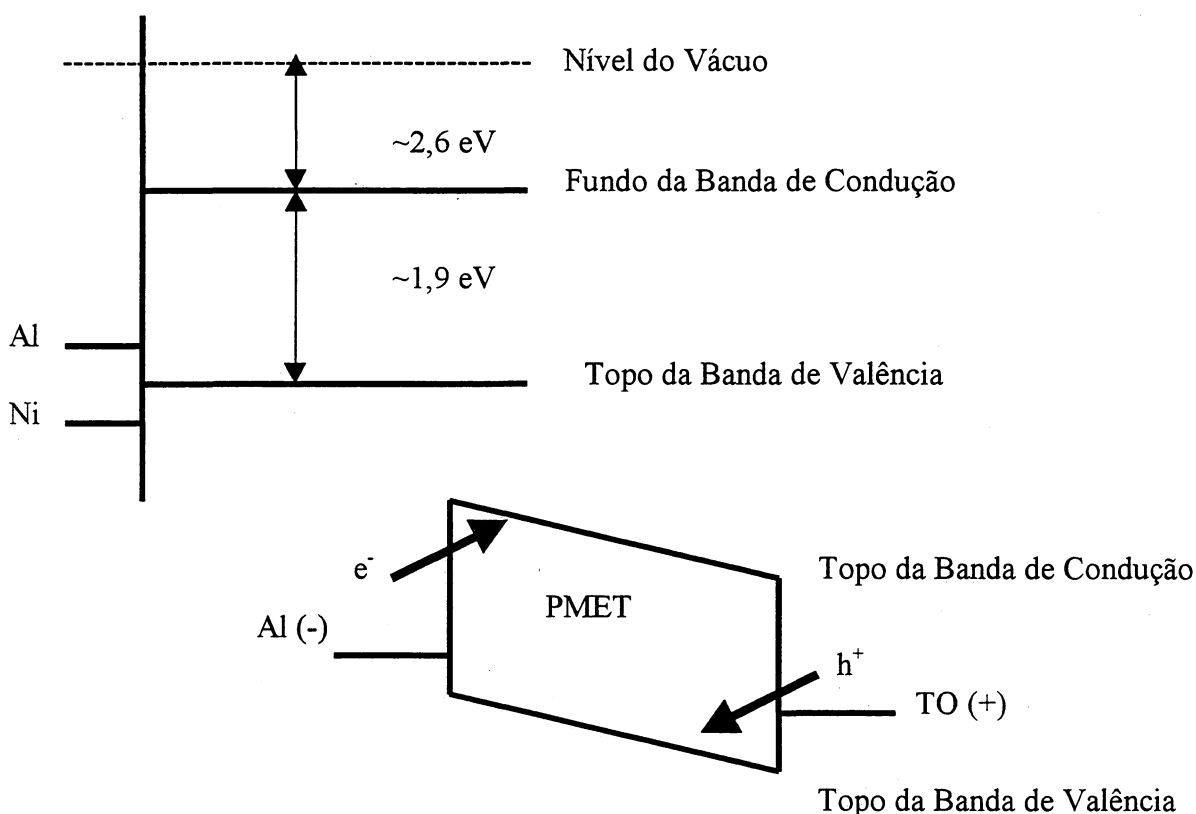


Figura 5.3: Esquema de energia para contatos entre Al e PMET e entre Ni e PMET. Mostra-se também o esquema de injeção de portadores para o dispositivo TO/PMET/Al, estando o Al polarizado negativamente, ou seja, injetando elétrons.

O valor da lacuna de energia pode ser obtido do gráfico de absorbância como também do espectro de fotocorrente. Quando se adota esse procedimento obtêm-se um valor de aproximadamente 1,9 eV^[90], para o PMET. Desta forma, conclui-se que a estimativa anterior é razoável pois, está de acordo com o resultado obtido experimentalmente.

A função trabalho do alumínio é aproximadamente igual a 4,3 eV^[68]. Assim sendo o potencial químico do alumínio estará um pouco acima do topo da banda de valência do PMET, como podemos notar pelo esquema colocado na figura 5.3. Disto se espera que a altura da barreira de potencial para injeção de portadores de cargas positivas seja bem menor do que a altura da barreira de potencial para injeção de portadores de cargas negativas.

Pelos valores apresentados anteriormente, pode-se estimar o valor da altura de barreira de potencial para injeção de portadores de cargas positivas. Esta estimativa é feita pela diferença entre a energia do nível mais alto ocupado na banda de valência e a função trabalho do alumínio. A altura desta barreira ficaria em torno de 0,2 eV.

Pelo valor estimado da altura da barreira de potencial para injeção de portadores de carga positivas espera-se que o comportamento predominante deste dispositivo seja o de corrente limitada por injeção termiônica pois, $\phi \approx kT$, como explicado anteriormente.

O valor de função trabalho do níquel é, aproximadamente, igual a 5.15 eV. Desta forma, o potencial químico do níquel ficaria abaixo do topo da banda de valência do PMET.

Como explicado anteriormente, os níveis energéticos originados por armadilhas de portadores de carga, se situam no interior da lacuna de energia. No caso do níquel, em que seu potencial químico se situa abaixo do topo da banda de valência do PMET, estes níveis de armadilhas não o afetarão, pois o potencial químico do níquel ficará também abaixo dos níveis de energia originados por armadilhas de portadores de carga, fazendo eventuais estados aceptores estarem ocupados, ou seja, $\theta \approx 1$, na equação 2.12.

O comportamento característico esperado para dispositivos TO/PMET/Ni seria portanto, o de corrente limitada por carga espacial. Os portadores de carga injetados no

polímero não ficariam presos em armadilhas, pois seriam injetados abaixo dos níveis das armadilhas, dentro da banda de valência do PMET.

Outra consequência importante da discussão anterior se refere a mobilidade dos portadores. Estando os portadores de carga injetados no polímero livre de armadilhas considera-se $\theta \approx 1$, na equação 2.12. Desta forma $\theta\mu \equiv \mu_{ef} \approx \mu$, nesta mesma equação. A mobilidade obtida pelos dados experimentais seria a própria mobilidade do PMET, sem a influência de armadilhas.

Baseados no parágrafo anterior, podemos esperar que o valor encontrado para a mobilidade de portadores de carga nos dispositivos TO/PMET/Al seja um pouco menor do que a mobilidade dos portadores de carga em dispositivos TO/PMET/Ni, pois nos primeiros teremos a influência de armadilhas de portadores de carga, de tal modo que a mobilidade obtida será a mobilidade efetiva, ou seja, $\mu_{ef} \equiv \mu\theta$, e não a mobilidade de portadores livres no PMET, como o obtido nos dispositivos TO/PMET/Ni.

No próximo item coloca-se a análise dos resultados onde se poderá ver se as previsões baseadas neste esquema estão corretas.

5.4.1 – Análise dos Resultados

A figura 4.6, do capítulo anterior, nos mostra que os dados experimentais para os dispositivos TO/PMET/Ni se ajustam às previsões baseadas na teoria de corrente limitada por carga espacial. Os gráficos $I(V)$ em escala logarítmica e $I(d)$, sendo d a espessura dos filmes, apresentam comportamento linear, como prevê a teoria. Note-se também, que estes resultados estão em acordo com as previsões feitas baseadas no esquema de energia da figura 5.3.

Quando se troca o eletrodo para alumínio o gráfico $I(V)$ característico, na forma logarítmica, não apresenta comportamento linear como o dispositivo com níquel, indicando que o transporte de portadores não é limitado por carga espacial.

Os dados experimentais referentes ao dispositivo TO/PMET/Al apresentam comportamento linear nos gráficos baseados na teoria de injeção termiônica, como

podemos notar nas figuras 4.7, 4.8 e 4.9. Isto nos leva a conclusão que em tais dispositivos o transporte de portadores de carga é limitado pela injeção termiônica.

Pela equação 2.9 temos que:

$$\frac{\partial \ln I}{\partial \ln T^{-1}} = \frac{-\varphi + \beta F^{\frac{1}{2}}}{\kappa} \quad (1)$$

A equação acima indica que, pelo coeficiente angular da reta obtida no gráfico $\ln I$ versus T^{-1} pode-se calcular a altura de barreira de potencial para injeção de portadores no dispositivo, φ pois, β e κ são conhecidos e F pode ser medido.

Para o dispositivo TO/PMET/Al obteve-se $\varphi \approx 0,17$ eV.

Note-se também, que os resultados anteriores para o dispositivo TO/PMET/Al estão de acordo com as previsões baseadas no esquema de energia da figura 5.3.

Os valores de mobilidade, já apresentados no capítulo anterior, também estão de acordo com as previsões baseadas na figura 5.3. Obtivemos para os dispositivos TO/PMET/Ni, uma mobilidade para o PMET aproximadamente igual a $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V.s}$, o que está na mesma ordem de grandeza dos valores apresentados na literatura para polímeros da família dos tiofenos^{[91] [3]}.

Pelo esquema da figura 5.3, vê-se que a altura da barreira de potencial é bem menor para portadores positivos do que para portadores negativos, sendo razoável atribuir o valor das mobilidade efetiva apresentadas anteriormente, como sendo a mobilidade dos portadores de carga positivos^{[91] [3]}.

Uma característica importante dos filmes de PMET sobre TO é que estes filmes apresentam uma rugosidade bastante grande, na ordem de 40% da espessura. Para um filme de espessura de 186 nm a rugosidade R_a tem um valor médio de 70 nm.

Como a rugosidade é muito grande os valores de mobilidade apresentados neste trabalho servem apenas como estimativa destes valores. A partir do momento que se tem uma rugosidade muito grande, teremos regiões entre o eletrodo e o filme de PMET que apresentarão caminhos menores a serem percorridos pelos portadores de carga, ou seja, regiões com maior campo elétrico.

Do ponto de vista da produção de dispositivos fotodetetores, a rugosidade se torna uma vantagem pois, teremos mais pontos que poderão servir como dissociadores de

éxcitons e além disso, o aparecimento de trajetórias mais curtas para os portadores de carga encontrarem os eletrodos.

Os fatores colocados no parágrafo anterior equivalem a um aumento na área ativa do contato, pois aumentam a fotocorrente produzida. Com o aumento da espessura aumenta-se a rugosidade dos filmes de PMET e seria de esperar melhores resultados em termos de fotocorrentes, usando-se filmes com maior espessura. Entretanto, o aumento da espessura também modifica a morfologia do filme. O filme, à medida que se aumenta a espessura vai perdendo sua homogeneidade apresentando em sua superfície formações granulares cada vez maiores. Essas formações granulares prejudicam as medidas pois, o contato entre filme e eletrodo é bastante pequeno, diminuindo a área ativa do dispositivo. Além disso, estas formações granulares tendem a se separar de tal modo que, um portador de carga terá dificuldades para passar de um grão ao outro. Observa-se também, o aparecimento de rachaduras nos filmes de PMET, ao se aumentar a espessura dos mesmos^[4]. Portanto, a vantagem oferecida pela rugosidade em medidas de fotocorrente tem um limite. Quando a rugosidade se torna muito grande, acaba prejudicando o funcionamento do dispositivo.

Medidas de fotocorrente com diferentes espessuras de PMET não foram sistematicamente feitas pois, a montagem experimental ainda não tem condições de captar a variação de fotocorrente com a espessura. Para pequenas variações de espessura, a variação na fotocorrente é também pequena, necessitando-se de uma maior sensibilidade da montagem experimental para se medir tais variações.

5.4.2 - Fotosensibilidade dos Dispositivos Feitos com PMET

As vantagens de se trabalhar com tiofenos reside no fato de que eles são estáveis diante do oxigênio e da umidade^{[2][86]}. Porém, ainda apresentam outras características como os demais polímeros, tais como baixo nível de cristalinidade, o que dificulta o movimento de portadores de carga, e grande número de defeitos estruturais, que dificultam o processo de coleta de cargas quando de experimentos em que se deseja produzir fotocorrente^[92].

Outro fato comprovado é que o aumento na espessura dos filmes de PMET altera o comprimento de conjugação dos mesmos. Filmes mais espessos são formados por cadeias poliméricas que apresentam comprimento de conjugação menor ^[65].

Do ponto de vista de absorção de radiação incidente observa-se que aumentando-se a espessura o máximo de absorção se desloca para comprimentos de onda menores. Isto ocorre porque filmes espessos são constituídos por cadeias que apresentam um menor comprimento de conjugação, aumentando conseqüentemente o valor da lacuna de energia^[65]. Isto é um fator negativo quando se quer produzir células solares. Temos vários fatores que atenuam a incidência de radiação de comprimentos de onda menores, provinda do Sol. Os vidros usados como substrato absorvem estes comprimentos de onda e a camada de ozônio filtra os raios ultra-violeta..

A diminuição da espessura do PMET, que levaria o dispositivo a absorver mais em comprimentos de onda maiores se torna problemática em vista da rugosidade do TO. Quando se diminuiu a espessura, aumenta-se a possibilidade de curto-circuitos.

Os dispositivos TO/PMET/Al mostraram resultados inferiores em relação aos obtidos com dispositivos TO/PPV/Pd, com voltagem aplicada. Com voltagem aplicada de 2 V, por exemplo, obteve-se uma relação entre corrente e irradiância de 0,8 mA/m²/W para o dispositivo TO/PPV/Pd, num comprimento de onda de 450 nm, como vê-se na figura 4.12. O dispositivo TO/PMET/Al, nas mesmas condições obteve 0,23 mA/m²/W, como vê-se na figura 4.14.

O melhor rendimento dos dispositivos TO/PPV/Pd, com voltagem externa aplicada, se deve ao fato da diferença entre as funções trabalho dos eletrodos ser maior nos dispositivos TO/PPV/Pd. Sem voltagem aplicada, os resultados dos dispositivos TO/PMET/Al foram bem melhores. Isto se deve principalmente ao fato de que a fotocorrente no PPV é bastante pequena, de difícil detecção, originando gráficos que não mostram um comportamento homogêneo, regular.

Os resultados no dispositivo TO/PMET/Al, sem voltagem aplicada, indicam que o potencial do PMET em dispositivos fotovoltaicos é bem maior do que o potencial do PPV para o mesmo fim. Além disso, a absorção do PMET na faixa visível do espectro eletromagnético vem fortalecer a idéia de usar o PMET em células solares. Células solares feitas com CdS, por exemplo, apresentam baixa absorção para comprimentos de onda

inferiores a 500 nm^[8]. Em termos de absorção na faixa do visível, o PMET se compara ao silício^[8].

Os resultados mais promissores foram obtidos com os dispositivos TO/PMET/Ni, tanto com voltagem externa aplicada como sem voltagem externa aplicada, em comparação com os resultados obtidos com os demais dispositivos. A fabricação de dispositivos usando níquel como eletrodo metálico se deve ao fato de que, a diferença entre as funções trabalho do TO e do níquel é maior do que a diferença entre as funções trabalho do TO e do alumínio. Esse aumento na diferença das funções trabalho aumenta o campo elétrico interno no dispositivo, facilitando a dissociação de éxcitons, bem como o transporte de portadores de carga.

Não se usou contatos de platina por exemplo, que tem maior função trabalho que o níquel, pois contatos de platina não são obtidos por evaporação resisitiva, como o níquel, paládio e alumínio. Portanto, não se dispõe de condições para a obtenção de contatos feitos de tal metal.

A conclusão a que se chega é que, embora o campo elétrico originado pela diferença nas funções trabalho dos eletrodos não seja o principal fator para se aumentar a fotocorrente do dispositivo, ela tem um papel preponderante no processo.

Baseados nas mesmas condições colocadas para um dispositivo TO/PPV/Pd, no item anterior, pode-se estimar a fotocorrente do dispositivo TO/PMET/Ni quando exposto a luz solar. Ou seja, considerando-se uma irradiância de 925 W/m², incidência de radiação perpendicular ao dispositivo, perdas por reflexão na ordem de 4% e um comprimento de onda na região de 500 nm, região de maior absorção do PMET as fotocorrentes seriam de 10 μ A para cada metro quadrado de filme, para o dispositivo TO/PMET/Al e de 18 μ A para cada metro quadrado de filme para o dispositivo TO/PMET/Ni. Para o dispositivo TO/PPV/Pd, obteria-se 8 μ A para cada metro quadrado de filme. Para células solares feitas de silício, considerando-se as mesmas condições anteriores teríamos 30 mA para cada centímetro quadrado^[93].

Além disso, as voltagens de circuito aberto, no escuro para os dispositivos feitos neste trabalho, atingiram valores bem maiores do que os encontrados na literatura para dispositivos feitos com polímeros^[17]. Células solares feitas com CdS/Cu₂S apresentam

voltagens de circuito aberto na ordem de 0,56V, ou seja, dez vezes maior do que o valor encontrado para o dispositivo TO/PMET/Ni^[93]. Células solares feitas de silício apresentam voltagens de circuito aberto na ordem de 1 V^[93].

Os dispositivos TO/PMET/Ni se mostram promissores como células solares. Os filmes de PMET além de serem estáveis diante do oxigênio, como também diante da umidade, ambos presentes na atmosfera, apresentam, como comprovam os resultados deste trabalho, resultados bem melhores que o PPV. Além disso, são estáveis diante de intensidade de radiação maiores.

Por fim, coloca-se a distribuição de radiação solar em várias regiões do mundo, o que serve para mostrar que o Brasil tem um enorme potencial para o uso de células solares, haja visto que está numa região que recebe mais de oito horas de luz do Sol, por dia.

Neste gráfico os números indicam a quantidade de dezenas de horas de insolação por ano.

Note-se que certas regiões do Nordeste do Brasil estão entre as regiões que mais recebem radiação do Sol, durante o ano, com níveis de insolação comparáveis aos do Norte da África e Austrália, por exemplo.

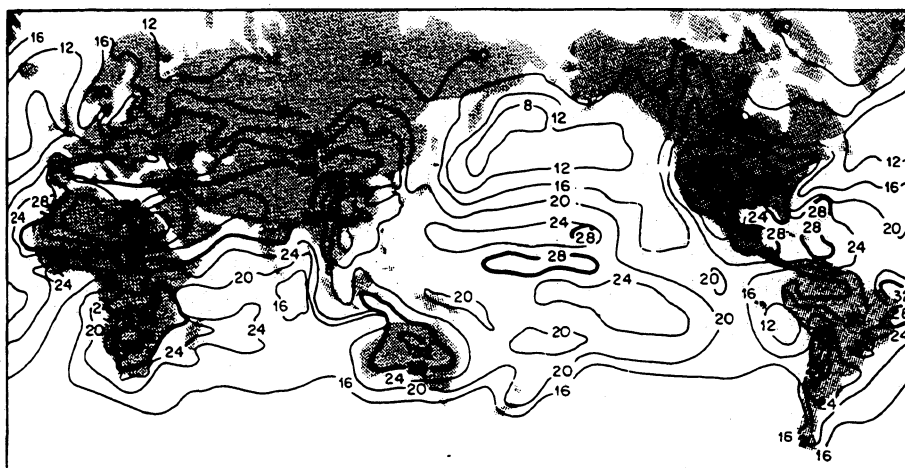


Figura 5.4: distribuição da radiação solar sobre a Terra, em centenas de horas de insolação por ano^[17].

6 - CONCLUSÃO

As modificações feitas na produção de filmes de TO, a começar pelos aperfeiçoamentos feitos nos fornos surtiram os efeitos desejados. Ou seja, conseguiu-se deixar o processo de produção de filmes de TO mais rápido, aumentou-se a vida útil das resistências com a melhoria no isolamento térmico dos fornos e obteve-se filmes com menor rugosidade e com menor resistividade.

Os problemas gerados pela rugosidade dos filmes de TO foram solucionados pelo processo de polimento dos mesmos, com pasta de diamante. Este polimento atua somente sobre as características da superfície do filme, haja vista que não se observou nenhuma modificação dos filmes de TO no que tange à propriedades como resistividade, espessura e transmitância. Trata-se portanto de um procedimento eficiente, na medida que diminui a rugosidade, e seguro pois, não afeta as demais características do filme.

Embora a produção de TO, bem como sua qualidade tenham melhorado, ainda se faz necessário aperfeiçoar o isolamento térmico dos fornos, para que o processo se torne ainda mais rápido e menos dispendioso. Além disso, deve-se aumentar o isolamento do aparato usado na produção de TO em relação à umidade.

Comparando as características dos filmes de TO com os filmes de ITO conclui-se que em relação a rugosidade, transmitância e principalmente em relação a estabilidade o TO abre largas vantagens sobre o ITO. Ou seja, os filmes de TO produzidos no decorrer deste trabalho apresentam menor rugosidade do que os filmes de ITO fabricados comercialmente, apresentam maior transmitância, para comprimentos de onda maiores do que 400 nm e não apresentam alterações em suas características em presença do ar, em presença de radiação ou quando são lavados com solventes orgânicos, como cetona. Além disso, não contaminam os filmes poliméricos, sobre eles depositados. A vantagem do ITO, em relação ao TO, é que o primeiro apresenta menores resistividades.

Ao se procurar fazer dispositivos TO/Polímero/Metal, usando como eletrodo metálico metais com alta função trabalho, como o níquel, visava-se aumentar o rendimento destes dispositivos. Com PPV não foi possível usar níquel, usando-se em seu lugar paládio, cuja função trabalho é próxima ao do níquel. Dispositivos fotovoltaicos usando PPV apresentam fotocorrentes na ordem de pA, sem voltagem externa aplicada^[69]. Em

dispositivos TO/PPV/Pd, conseguiu-se detectar correntes de nA. O rendimento foi aumentado como se havia proposto.

O aumento da diferença entre as funções trabalho dos eletrodos auxilia o aumento do rendimento do dispositivo na produção de fotocorrente, porém não a ponto de termos resultados comparáveis com dispositivos análogos inorgânicos. Existe, para fotodetetores poliméricos, a necessidade de se aplicar voltagens externas altas para que seus rendimentos aumentem. Essa necessidade da aplicação de voltagens mais altas encarece o projeto de fabricação de tais dispositivos.

O uso de metais com alta função trabalho apresenta o inconveniente de que estes metais tem alto ponto de fusão. No momento da evaporação destes materiais para o subsequente depósito dos mesmos sobre os filmes poliméricos, as altas temperaturas envolvidas danificam os filmes, causando curto-circuitos quando das medidas. Prova disto é que não se conseguiu fazer dispositivos TO/PPV/Ni.

O melhor resultado obtido neste trabalho foi proveniente do dispositivo TO/PMET/Ni. Além de ter-se aumentado a diferença entre as funções trabalho dos eletrodos têm-se um polímero extremamente promissor em tais aplicações pois, o PMET além de sua estabilidade diante do ar e da umidade, mostrou um bom rendimento no que se refere a fotocorrente, em relação ao PPV, como mostrado neste trabalho e em relação a outros polímeros da família dos tiofenos, como por exemplo, o poli(3-butiltiofeno), P3BT^[89].

Outro aspecto que torna o desenvolvimento de dispositivos usando PMET promissor é que sua condutividade é alta em relação a outros compostos da família do tiofeno, como por exemplo, o poly(3-hexiltiofeno), o P3HT^[12]. Aumentando-se o tamanho do radical incorporado ao tiofeno a distância entre cadeias aumenta, dificultando o movimento de portadores de carga entre estas cadeias^[2]. Embora, aumentando-se o tamanho destes radicais se consiga aumentar a solubilidade dos mesmos, a ponto de serem solúveis em solventes comuns como o clorofórmio^[94], se perde muito em termos de condutividade.

Apesar dos resultados apresentados com dispositivos TO/PMET/Ni serem promissores, ainda estão abaixo de dispositivos feitos com várias camadas de polímeros diferentes, como por exemplo, MEH-CN-PPV + POPT^[26]. O MEH-CN-PPV é um ciano

deveriado do PPV que é usado como acceptor de portadores de carga negativos e o POPT é o octil-fenil potiofeno. O uso do PMET em dispositivos com multicamadas como este é um projeto bastante lógico, diante do bom rendimento apresentado por este polímero.

No que se refere a parte experimental tem-se as bases lançadas para futuros trabalhos nesta área. A maior necessidade do momento é uma lâmpada de xenônio com potência de 150 W. Na literatura menciona-se o uso de lâmpadas de tungstênio porém, com potência de 250 W e em experimentos em que não foi feita decomposição espectral, ou seja, lançou-se toda a radiação da lâmpada sobre o dispositivo, ao invés de se lançar por comprimentos de onda^[95].

APENDICE A

Sistema de Deposição de Filmes de Óxido de Estanho

Neste capítulo, é descrito o processo e o sistema utilizados para a preparação dos filmes finos de óxido de estanho, TO, utilizados nos experimentos descritos na presente dissertação.

Para a produção de filmes de TO usa-se o sistema já desenvolvido no laboratório, cujo esquema se encontra na figura A.1.

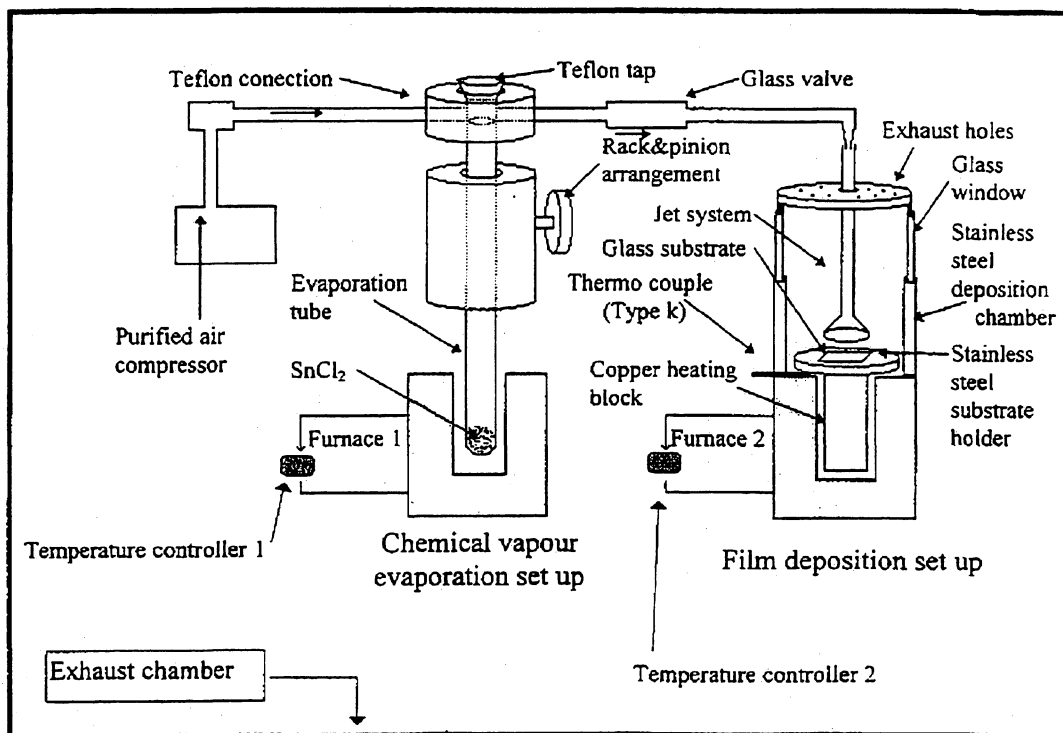


Figura A.1: Esquema do sistema utilizado na produção de TO. No forno 1 é feita a evaporação do cloreto estanhoso. O vapor é levado por um jato de ar ao forno 2, onde é colocada a lâminula de vidro. A temperatura do forno 2 é de 550°C . O tempo de deposição do vapor sobre a lâminula é de noventa segundos. Figura extraída da referência [60].

Os filmes são obtidos por CVD (“Chemical Vapour Deposition”) reativo, através de evaporação direta de cloreto estanhoso, $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

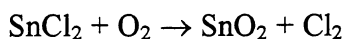
O sistema, representado na figura A.1, divide-se em duas unidades principais: a unidade de evaporação, forno 1, e a unidade de deposição, forno 2. Na primeira o cloreto estanhoso é fundido, dentro de um tubo de ensaio de quartzo, aproximadamente 246°C e posteriormente evaporado.

O vapor químico é transportado até a unidade de deposição por um sistema de jato, composto por um compressor acoplado a unidade de evaporação, na taxa de 6,6 L/min. O jato de ar conduz o vapor químico diretamente sobre o substrato de vidro, colocado na unidade de deposição, previamente aquecida.

O tempo de deposição, ou seja, o intervalo de tempo em que tem-se vapor de cloreto estanhoso se depositando sobre a lamínula de vidro, foi mantida em noventa segundos, neste trabalho. Pelo tempo de evaporação, ou seja, o intervalo de tempo em que o forno 1 (dentro do qual se encontra o tubo de ensaio com cloreto estanhoso) fica ligado antes de se ligar o compressor, pode-se controlar a espessura do filme, como pode-se ver na tabela 4.1. A quantidade de cloreto estanhoso também foi mantida constante em 1 g.

O tubo por onde o vapor químico é transportado possui um diâmetro maior entre a unidade de evaporação e a unidade de deposição para evitar que partículas e vapor condensado no próprio tubo, sejam arrastados para cima do filme.

A deposição dos filmes ocorre na superfície do substrato, de acordo com a seguinte reação química:



Esse sistema de deposição se encontra dentro de uma capela, pois durante a deposição do filme ocorre liberação de cloro em forma de gás.

A temperatura do substrato é medida por um termopar do tipo K, através de um controlador de temperatura.

7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros apresentam-se os seguintes temas:

- melhorar o funcionamento dos fornos onde são produzidos os filmes de TO, bem como desenvolver métodos para se diminuir a influência da umidade na produção destes filmes;
- aperfeiçoar o banco ótico montado para se fazer as medidas neste trabalho, desenvolvendo projeto onde se possa trabalhar com fontes luminosas mais intensas;
- continuar os trabalhos de fotocorrente porém, fabricando-se dispositivos com múltiplas camadas de polímeros, ou seja, usando mais de um polímero no dispositivo;
- continuar os trabalho de fotocorrente porém, usando-se blendas;

8 – BIBLIOGRAFIA

- [1] – D.D.C. Bradley, R.H. Friend, R.N. Marks, P.L. Burns, and A. Holmes, *Nature* **347**, 539 (1990).
- [2] - A. O. Patil, A. J. Heeger, and F. Wudl, *Chemistry Review* **88**, 182 (1988).
- [3] – R. Osterbacka, G. Juska, K. A. Lauskas, K.M. Kölmann, and H. Stubb *Journal Applied Physics* **84**, 3359 (1998).
- [4] – R. Valaski, A.F. Bozza, L. Micaroni, and I. A.Hümmelgen *Journal State Electrochemistry* (submitted 1999).
- [5] – G. Wegner *Electronic Materials: The Oligomer Approach* (Willey – CVH , 1998) p. 541.
- [6] - A.R. Schlottmann, D.W. Floed, R.M. Smulders, and G. Hadzijsamm *Applied Physics Letters* **69**, 12 (1996).
- [7] – C. Jan Chao, K. Ru Chuang, and S. Na *Applied Physics Letters* **69**, 19 (1996).
- [8] – Wolfgang Pacz *Solar Energy* (Edited by UNESCO, 1981)
- [9] –J. Osaheni, S. A. Jenekhe and J. Perlstein *Journal Physics Chemistry* **98**, 12727 (1994).
- [10] – E. L. Frankevich, A. Lymarev, I. Sokolik, and F. E. Karasz *Physical Review B* **46**, 15 (1992).
- [11] - J. M. Campbell *Introduction to Synthetic Polymers* (Oxford Press, 1994).
- [12] – S. Marchant, and P. J.S. Foot *Materials Science and Engineering* **B9**, 269 (1997).
- [13] – B. Mahan, and R. J. Myer *Química, um Curso Universitário* (Edgar Blücher Editora, 1994).
- [14] – K. C. Kao, and W. Hwang *Electrical Transport in Solids* (Pergamon Press, 1981).
- [15] – M. Sachs *Solid State Theory* (McGraw-Hill Beak Company, 1963).
- [16] – J. C. McVeigh *Sun Power: an introduction to the Aplications of Solar Energy* (Pergamon Press, 1977).
- [17] – S. M. Sze *Physics of Semiconductor Devices* (Willey Interscience Publications, 1981).

- [18] - A.K. Ghosh, D. L. Morel, T. Feng, and C. Rowe Jr. *Journal Applied Physics*, **45**, 1 (1974).
- [19] – C. W. Tang, and A. C. Albrecht *The Journal of Chemical Physics* **62**, 6, (1975).
- [20] – S. Glenis, G. Horowitz, G. Tourillon and F. Garnier *Thin Solid Filme* **111**, 93, (1984).
- [21] – G. Horowitz *Advanced Materials* **2**, 287, (1990).
- [22] – R. N. Markst, J. J. M. Halls, D.D.C. Bradley, R. H. Friend, and A. B. Holmes *Journal Physics Condensed Material* **6**, 1379, (1994).
- [23] – G. Yu, Pakbaz, and A. J. Heeger *Applied Physics Letters* **64**, (1994).
- [24] – G. Yu, and A. J. Heeger *Journal Applied Physics* **78**, 4510, (1995).
- [25] – A. Nogueira, L. Micaroni, W. A. Gazotti, and M. A. De Paoli *Electrochemistry Communications* **1**, 262, (1999).
- [26] – M. Granström, K. Petrisch, A. C. Arias, and R. H. Friend *Synthetic Metals* **102**, 957 (1999).
- [27] – S. M. Papadimitrakopoulos, F. Miller, and L.T. Rothberg *Science* **267**, 1969, (1991).
- [28] – C. K. Chiang, C.R. Frincker, H. Shirallaw, and S. C. Caw *Physics Review Letters* **39**, 1098, (1997).
- [29] – M. Dekker *Handbook of Conducty Polymers* (T. J. Skotheim Editor, 1986), p. 265, vol 1.
- [30] – E. L. Sá *Contribuição Teórica ao Estudo de Eletrodos Modificados* (tese, 1997).
- [31] – I. N. Livine *Quantum Chemistry* (Prentice Hall Editor – 1994, 4nd Edition).
- [32] – E. M. Conwell *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers* (H. S. Nalwa, 1997), vol. 4.
- [33] – W. R. Salaneck, and J. C. Breda *Solid State Communications*, **92**, 31, (1994).
- [34] – R. H. Friend, D.D.C. Bradley, and P.D. Trwsend *Journal Physics D – Applied Physics* **20**, 1367, (1997).
- [35] - M. Ahlskog, M.T. Righn, and N. T. Ohnishi *Synthetic Metals* **89**, 11, (1997).
- [36] – A. C. Han and R. L. Elsenbaumer *Synthetic Metals* **30**, 123, (1989).
- [37] – S. Roth *One Dimensal Metals* (VCH Editor, 1995).
- [38] - A. G. MacDiarmind, and A. Epstein *Synthetic Metals* **69**, 85, (1995).

- [39] – R. L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds, and M. Dekker *Handbook of Conducting Polymers* (T.A. Skothein, 1998).
- [40] – J. Kido, M. Kimma, and K. Naga *Science* **267**, (1995).
- [41] – G. C. Mallilaras, J. R. Salem, P. J. Brack, and C. Scott *Physical Review B*. **58**, 20, (1998).
- [42] – D. R. Lamb *Electrical Transport in Solids* (Pergamon Press, 1981).
- [43] – B. Hu, and F. E. Karasz *Synthetic Metals* **92**, 157, (1998).
- [44] – W. P. Chang, and W. T. Whang *Polymer* **37**,16, (1997).
- [45] – C. I. Chao, K. Chuang, and S. Czen *Applied Physics Letters* **69**, 19, (1996).
- [46] – B. H. Cumpstons, and K. Tursen *Trends in Polymer Science* **4**, 5, (1996).
- [47] – P. V.W. Blom, M.J.M. Tang, and J.J.M. Vleggar *Applied Physics Letters* **68**, 23, (1996).
- [48] – M. Koehler, M.G.E. da Luz, and I.A. Hümmelgen *accepted en Physics Review B* (2000).
- [49] – J. D. Darkr *Journal Applied Physics* **75**, 1656, (1994).
- [50] – I.A. Hümmelgen, and L. S. Roman *Applied Physics Letters* **68**, 3194, (1996).
- [51] – M. Koehler, and I. A. Hümmelgen *Applied Physics Letters* **70** (1997).
- [52] – L. S. Roman I. A.Hümmelgen, F.C. Nart, L.O. Peres, and E. L. de Sá *Journal Chemistry Physics* **105**, 23, (1996).
- [53] – E.L. de Sá, and L. O.Peres *Advanced Material Optics Electronics* **8**, 181, (1998).
- [54] – M. Koehler, J. R. de Lima, M.G.E. da Luz, and I. A. Hümmelgen *Physics State Solid (a)* **173**, 29, (1999).
- [55] – P. W.M. Bhom, M. J.M. Jong, and C. T. F. Lecdenbaum *Polymer Advanced Tehnology* **9**, 390, (1998).
- [56] – K. Limouni, C. Legrand, and A. Chapoton *Synthetic Metals* **97**, 151, (1998).
- [57] – P.W. Konn, M. J.M. Jong, and M.G. van Muster *Physical Review B* **55**, 2, (1997).
- [58] – E. M. Conwell *Handbook of Organics Conductive Molecules and Polymers* (H.S. Nalwa Editor, 1997), vol 4.
- [59] – O. Madelung *Introduction to Solid State Theory* (Spring, 1996), 3nd Edition.
- [60] – Y. P. Yadava, G. Denicoló, A.C. Arias, L. S. Roman, and I.A.Hümmelgen *Materials Chemistry Physics* **48**, 263, (1997).

- [61] – L. S. Roman, Y.P. Yadava, G. Denicoló, A.C. Arias, and I.A. Hümmelgen *Journal Material Science* **7**, 423, (1996).
- [62] – A.C. Arias *Caracterização de Filmes Finos de Óxido de Estanho e sua Utilização em Diodos Emissores de Luz, Orgânicos* (tese, 1997).
- [63] – L. S. Roman *Investigação das Propriedades Elétricas do PPV e da interface PPV/Metal* (tese, 1996).
- [64] – L. Micaroni *Fotoeletroquímica do Poli(3-Metil Tiofeno)*, (tese, 1997).
- [65] – L. Micaroni, D. Dini, F. Decker, M. A. Paoli *Journal Solid State Electrochemistry* **3**, 352, (1999).
- [66] – D. T. Whitehouse *Handbook of Surface Metrology* (Institute of Physics Publishing, 1994).
- [67] – P. Blood, and J. W. Orton *The Electrical Characterization of Semiconductors* (Academic Press, 1992).
- [68] – R. L. David *Handbook of Chemistry and Physics* (C.R.C. Press, 1996), 76th Edition.
- [69] – J. J. Halls *Photoconductive Properties of Conjugated Polymers* (tese, 1997).
- [70] – L. Micaroni, C. N. da Fonseca, F. Decker, M. A. Paoli *Solar Energy Materials & Solar Cells* **60**, 27, (1998).
- [71] – N. N. Greenwood, and A. Earnshaw *Chemistry of the Elements* (Pergamon Press, 1990).
- [72] – M. G. Mason, L. S. Himg, S.T. Lee, K. W. Wong, and M. Wang *Journal Applied Physics* **86**, 3, (1999).
- [73] – K. Sugiyama, H. Ishii, and Y. Ouchi *Journal of Applied Physics* **87**, 1, 2000.
- [74] – H. Kim, A. Pique, H. Murata, and Z. H. Kafati *Applied Physics Letters* **74**, 23, (2000).
- [75] – W. Brütting, M. Meier, M. Herold, S.Karg, and M. Schwoerer *Synthetic Metals* **91**, 163, (1997).
- [76] – L. S. Roman, Y. P. Yadava, G. Denicoló, A. C. Arias, and I. A. Hümmelgen *Journal of Materials Science e Materials in Electronics* **7**, 423, (1996).
- [77] – N. Johansson, F. Caciali, K.Z. Xing, G. Beam, R. H. Friend, and W. R. Salaneck *Synthetic Metals* **92**, 207, (1998).

- [78] – R. N. Marks, D.D.C. Bradley, R. H. Friend, A. B. Friend and, A. B. Holmes *Journal Physics Condensed Materials* **6**, 1379, (1994).
- [79] – S. Barth, and H. Bässler *Physics Review Letters* **79**, 4445, (1997).
- [80] – L. J. Rothberg, M. Yan, F. Papadimitrakopoulos, and T. M. Miller *Synthetic Metals* **80**, 41, (1996).
- [81] – H. Antoniadis, L. T. Rothberg, F. Papadimitrakopoulos, and M. A. Abkostz *Physics Review B* **50**, 14911, (1994).
- [82] – X. Wei, S. A. Jeglienski, and Z. V. Vardeny *Synthetic Metals* **85**, 1215, (1997).
- [83] – D.D.C. Bradley *Physics D: Applied Physics* **20**, 1389, (1987).
- [84] – H. Kim, and C. M. Crolmon, A. Piqué, and D. B. Chrisy *Journal of Applied Physics* **86**, 11, (1999).
- [85] -A. J. Campbell, D.D.C. Bradley, and D. G. Lidzy *Journal Applied Physics* **84**, 12, (1997).
- [86] – R. J. Brown, H. Sirringhaus, and R. H. Friend *Synthetic Metals* **101**, 557, (1999).
- [87] – J. R. Reitz, F. Milford e R. W. Christy *Fundamentos da Teoria Eletromagnética*, (Editora Campus, 1982).
- [88] – R. Berton *Investigações da Morfologia e das Características das Interfaces entre Metais e Polímeros via Microscopia Eletronica de Transmissão* (tese, 1998).
- [89] - A. Bock, A. Topeters, and C. Kryschi *Synthetic Metals* **75**, 133, (1995).
- [90] – L. Micaroni, F. Decker, and M. A. Paoli *Solar Energy Materials & Solar Cells* **60**, 27, (1999).
- [91] – N. T. Binh, L. Q. Minh, and H. Bössher *Synthetic Metals* **58**, 39, 1993.
- [92] – A. Bock, A. Topters, and C. Kryschi *Synthetic Metals* **75**, 133, (1995).
- [93] – *Photovoltaic Solar Energy Conference* (D. Deidel Publishing Company Berton – USA, 1977).
- [94] – R. J. Brown, H. Siringhaus, and R. H. Friend *Synthetic Metals* **101**, 557, (1999).
- [95] – L. S. Roman, M. R. Anderson, T. Yohannes, and O. Ingänas *Advanced Materials* **9**, 15, (1997).